Wechselwirkung von im NANOJET erzeugten Teilchen mit Polymeren und biologischen Objekten

Inauguraldissertation zur Erlangung
des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim Fachbereich Naturwissenschaften
der Universität Kassel
Universität des Landes Hessen

von Olexandr Rabinovych
aus der Ukraine

Kassel, Mai 2005

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Aufgabenstellung

Strukturierungsverfahren

Moderne Ätztechniken erlauben es heutzutage dreidimensionale Strukturen (die später als elektronische oder mikromechanische Bauelemente oder mikromechanische Systeme dienen) in einem Festkörper zu erzeugen, deren typische Abmessungen weit unter 1 μm liegen [1]. Konventionelle Techniken (wie z.B. UV-Lithographie) ermöglichen eine weitere Miniaturisierung der Bauelemente. Die zugrundeliegenden Methoden werden in naher Zukunft einen erheblich größeren apparativen Aufwand erfordern als bisher. Daher werden neue Methoden gesucht, mit denen sich Nanostrukturen in beliebiger Form und Größe herstellen lassen [2, 3]. Darüberhinaus findet auch eine intensive Forschung auf dem Gebiet der ´Next-Generation-Lithography´ statt, bei der technologische und wissenschaftliche Forschung zusammenarbeiten, um in der zukünftigen Lithographie prinzipiell neuartige Wirkungsmechanismen einsetzbar zu machen [4].

Es existieren bereits verschiedene ablative und additive Verfahren zur Herstellung von Nanostrukturen. Lithographische Methoden, die zu den ablativen Methoden gehören, erfordern einen erheblichen Aufwand, der mit Verkleinerung der Strukturen ansteigt [5, 6]. Lokalisierte Depositionsmethoden, die zu den additiven Methoden gehören, basieren auf der Wechselwirkung von Elektronen- oder Ionenstrahlen mit einem Arbeitsgas und scheiden nichtflüchtige Produkte am Ort der Wechselwirkung ab. Damit können beliebige Mikro- und Nanostrukturen direkt auf einem Substrat geformt werden [7]. Strukturen, die durch Ätzen in ein Substrat übertragen werden, eröffnen die Möglichkeit, Mikro-Elektro-Mechanische-Systeme (MEMS) zu entwickeln, mittels derer z.B. hochauflösende thermische oder optische Messungen an Proben durchgeführt werden können [8, 9].

Einige der ablativen Strukturierungsverfahren, die zum Teil noch erforscht werden, haben schon eine industrielle Anwendung gefunden. Dazu gehören das serielle Schreiben von Mikro- und Nanostrukturen mittels fokussierter Elektronen- oder Ionenstrahlen [10, 11]. Auch Tunnelstromverfahren in einem Rasterkraftmikroskop (RKM) werden sehr oft bei der Herstellung von Strukturen eingesetzt. Mittels rasterkraftmikrospischen Spitzen ist es möglich, sowohl das Schreiben von Oberflächenstrukturen, als auch die

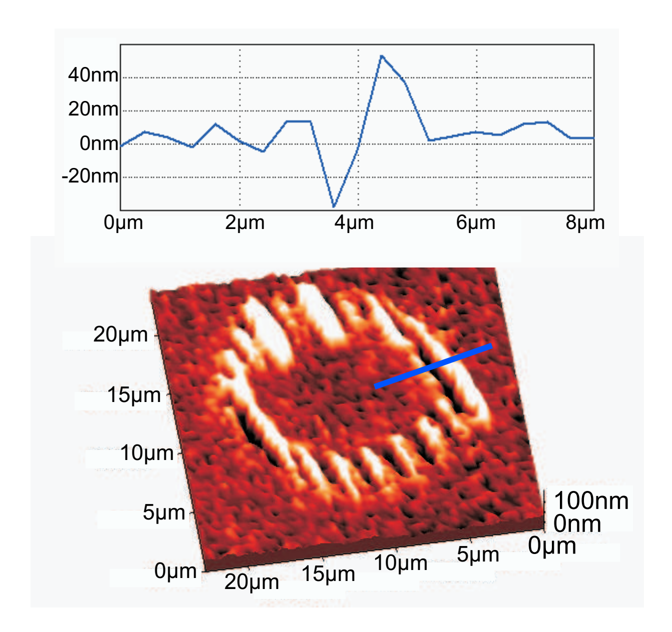


Abbildung 1: Polymerstrukturierung mittels Imprint-Technik [16]

Verschiebung von Clustern oder sogar von einzelnen Atomen durchzuführen [12, 13, 14, 15].

Ein weiterer Bereich der Nanostrukturierungsmethoden sind die Kratzmechanismen, bei denen ein weiches Substrat mittels einer RKM-Spitze durch mechanischen Druck bearbeitet wird. Das bedeutet, dass das Substrat lediglich verdrängt und nicht abgetragen wird. Daher sind in Abbildung 1 neben den Abdrücken auch Erhebungen von gleicher Größe zu sehen.

Die Kopplung konventionell benutzter Lithographieverfahren mit neuen RXM- Techniken (wobei X als Platzhalter für verschiedene Wechselwirkungen steht) ermöglicht es, extrem miniaturisierte Strukturierungen herzustellen. Z. B. kann man mit einer Tunnelspitze als fokussierter Elektronenquelle anstelle von elektromagnetisch geführten Elektronenstrahlen arbeiten, um einen Photolack (Resist) hochauflösend zu ´belichten´. Durch die geringe Eindringtiefe niederenergetischer Elektronen werden sowohl nm-Auflösungen möglich als auch Strahlenschäden weitgehend vermieden. Wird die Polung der Tunnelspannung so gewählt, dass die Elektronen vom Substrat durch den Resist hindurch in die Spitze beschleunigt werden, so können Verbreiterungseffekte der belichteten Bereiche durch Rückstreu- oder Sekundärelektronen signifikant reduziert werden [17].

Zu den additiven Methoden gehört ein weiterer Bereich der aktuellen Forschung, die Erzeugung selbstorganisierender Strukturen. Hierbei wird die Oberflächenanisotropie, z.B. Stufenstrukturen auf einer Substratoberfläche, genutzt. An parallelen Stufen sammeln sich dann durch Oberflächendiffusion von deponierten Atomen metallische oder halbleitende Nanostrukturen [18].

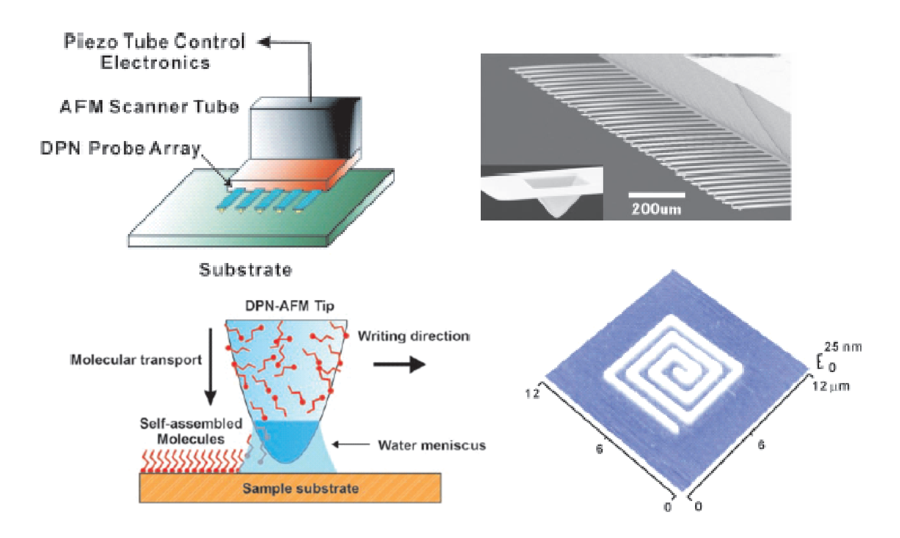


Abbildung 2: Schematische Darstellung ´Dip-Pen´-Strukturierungsverfahren [19]

Ähnlich einer Schreibfeder funktioniert der Dip-Pen, der ebenfalls zu den additiven Methoden gehört. Hier wird eine RKM-Spitze durch Tauchen in Lösungen von organischen Molekülen benetzt, welche dann auf einem Substrat abgestreift werden. Diese Technik ist in Abbildung 2 zu sehen [19, 20, 21]. Beim fountain-pen werden die Strukturen durch eine Ätzlösung, die durch eine Hohlspitze strömt, gebildet [22].

Eine Kombination von ablativen und additiven Methoden stellt die Nanoimprint-Lithographie dar [23]. Hier wird eine Maske mittels lithographischer Methoden hergestellt, die anschließend durch Einschmelzen in thermoplastische Materialien (z.B. PMMA) vervielfältigt wird. So werden Compact Discs (CD) oder Digital Versatile Discs (DVD) hergestellt (s. Abb. 3).

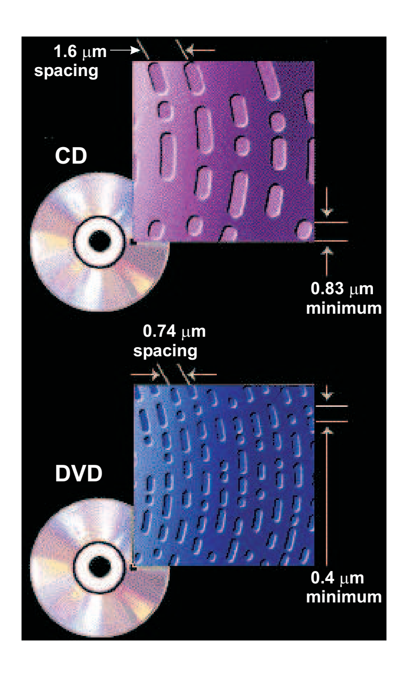


Abbildung 3: Oberfläche einer CD und einer DVD mit Abmessungen [24].

Die Liste von Mikro- und Nanostrukturierungsverfahren ließe sich weiter fortsetzen. Hier kann nur ein kurzer Überblick gegeben werden. Alle genannten Verfahren kommen aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften nur für einen bestimmten Anwendungsbereich in Frage; ein Universal-Nanowerkzeug existiert nicht.

In diesem Sinne wurde eine neue Technik am Institut für Mikrostrukturtechnologie und Analytik entwickelt, die neue Anwendungen und Methoden der Mikro- und Nanostrukturierung auf Basis eines neuen Verfahrens erschlossen hat [25]. Diese Methode ist keine ausschließende Alternative zu bestehenden Technologien, sondern ein neuartiges, ergänzendes Verfahren zur Strukturierung auf der Nanometerskala mit neuen Anwendungen.

Konzept des NANOJET-Verfahrens

Das neuartige NANOJET-Instrument führt über die passive Rastersondenmikroskopie hinaus zu einem vielseitigen, aktiven Bearbeitungswerkzeug auf der Nanometerskala. NANOJET (NANOstructuring Downstream PlasmaJET) ist eine aktive Rasterkraft-Mikroskopie-Sonde. Radikale (chemisch aktive Teilchen, die ein ungepaartes Valenzelektron besitzen) strömen aus dem Ende einer ultradünnen, hohlen RKM-Spitze (Abb. 4). Dadurch wird es möglich, über die übliche passive Abtastung einer Probenoberfläche hinausgehend, diese simultan und in–situ durch chemische Reaktionen zu verändern. Die Abtragung von Material wird durch eine chemische Ätzreaktion erreicht. Die reaktiven Spezies werden in einer von einer μ-Welle angeregten Gasentladung erzeugt und durch einen Druckgradienten zwischen Entladungskammer und Substrat durch die hohle RKM-Spitze in Richtung Substrat geleitet. Die aus der Öffnung tretenden Teilchen sind elektrisch neutral, da die Ionen und Elektronen auf dem Weg dorthin - im sogenannten Afterglow des Plasmas - rekombinieren. Die Wechselwirkung auf dem Substrat ist lateral stark lokalisiert. Die Größe des bearbeiteten Bereiches ist nahezu gleich dem Öffnungsdurchmesser der Hohlspitze. Dies erlaubt eine Werkstück- oder Probenbearbeitung und die Abtastung der modifizierten Topologie mit gleicher Auflösung. Methoden der Mikrostrukturierung ermöglichen die Herstellung von Spitzen mit Aperturen im sub-50nm-Bereich.

Mit Hilfe von NANOJET ist es gelungen, mit freien Radikalen von Sauerstoff und SF_6 Strukturierungen auf Silizium und Polymeren durchzuführen. Dabei wurden Ätzraten von bis zu 100 nm/min bei lateralen Auflösungen im μm-Bereich erzielt [16].

Die mittels eines eingesetzten Scher-Kraft-Sensors, dessen Aufbau und Prinzip in der Arbeit noch präsentiert werden, durchgeführten Experimente zeigten, dass sowohl Strukturierung, als auch Abtastung des Substrates mit derselben Hohlspitze machbar ist [16].

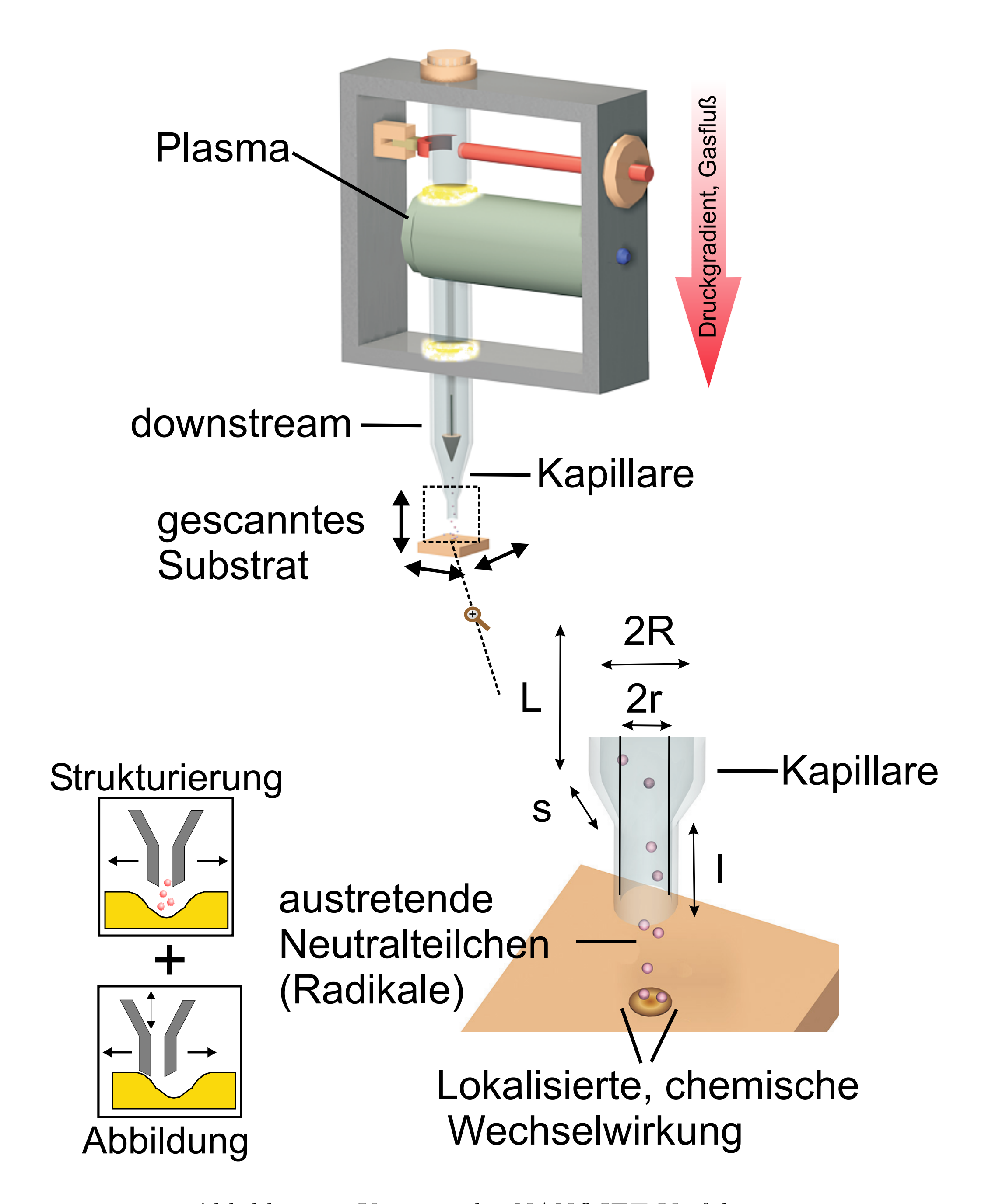


Abbildung 4: Konzept des NANOJET-Verfahrens.

Aufgabenstellung

Für die neue Aufgabenstellung dieser Arbeit musste der bereits bestehende experimentelle Aufbau stark verändert werden. Daher war es zunächst notwendig, die optimalen Betriebsparameter neu zu bestimmen. Dazu gehören z.B. Gaszusammensetzung und Gasflüsse für den optimalen Transport im Downstream. Auch wurden die Einflüsse der geometrischen Konfiguration (Kapillargeometrie und Abstand zum Substrat) auf die erreichbaren Ätzraten untersucht.

Eine wichtige Rolle spielte das Verständnis der Verlustprozesse der atomaren Spezies im Plasma, Afterglow und Downstream. Für die praktische Anwendung ist es von hohem Interesse, welche der im Plasma erzeugten Teilchensorten hauptsächlich für den Ätzmechanismus verantwortlich sind und welche davon auf dem Weg von der Plasmakammer zum Substrat verloren gehen. Darüberhinaus sollte verstanden werden, welche chemischen Reaktionen beim Ätzen der Substrate (hier hauptsächlich Polymere) stattfinden.

Weiterhin sollte auch eine Simulation der Teilchenströmung innerhalb der langen zylindrischen Transportröhre und der Teilchenverteilung nach dem Verlassen der Röhre entwickelt werden. Die Modellierung sollte Fragen über z.B. die Winkelverteilung der Teilchen nach Verlassen der Transportröhre und ihre Transmission beantworten. Insbesondere sollten die experimentellen und theoretischen Daten verglichen und analysiert werden.

Eines der wesentlichen Ziele der Arbeit war die Demonstration der prinzipiellen Anwendbarkeit des NANOJET-Verfahrens bezüglich der Mikro- und Nanostrukturierung. Dabei war die Ausweitung des Verfahrens für biologische Zwecke ein Hauptziel. Dazu sollte eine Methode entwickelt werden, die eine dreidimensionale Darstellung des Inneren biologischer Zellen erlaubt. Dies ist von großem Interesse für die biologische Forschung, da heutige Untersuchungsmethoden von Zellen, die auf licht- und elektronenmikroskopischen Verfahren basieren, Einschränkungen aufweisen. Die erstgenannten sind durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung begrenzt ($\lambda/2$). Die elektronenmikroskopischen Verfahren können Zellen zwar hochauflösend abbilden und auch dreidimensionale Informationen liefern, stellen aber nur die Zelloberfläche, nicht das Innere dar. Es sollte gezeigt werden, dass es durch kontrollierte Abtragung der Zellmembran mittels Radikalen möglich ist, das Zellinnere nach der Behandlung mittels RKM darzustellen. Um die Anwendbarkeit des Verfahrens für verschiedenartige biologische Materialien zu demonstrieren, sollte auch tierisches Knochenmaterial geätzt und die behandelte Oberfläche mittels REM untersucht werden.

Kapitel 1

Grundlagen der Plasmaphysik

In diesem Kapitel wird zunächst eine Definition eines Plasmas gegeben. Außerdem werden die wichtigsten charakteristischen Größen eines Plasmas dargestellt.

1.1 Allgemeine Definition von Plasmen

Plasmen nennt man Gase, bei denen durch Zuführung von Energie ein Teil der Moleküle oder Atome ionisiert wurde. Es existieren also freie Ladungsträger im Gas, die die wesentlichen Eigenschaften des Mediums "Plasma" bestimmen. Ein Plasma erscheint von außen elektrisch quasi neutral, aber im Inneren enthält es viele negative und positive Ladungsträger, die untereinander und mit externen Feldern gemäß den Maxwell-Gesetzen wechselwirken [26, 27, 28]. Plasmen treten sowohl im interplanetaren Raum, in der Sonnenkorona und -photosphäre, in Flammen, Blitzen, Hochdruckentladungen als auch in Niederdruckglimmentladungen auf. Diese Plasmen unterscheiden sich in der Elektronentemperatur und der Elektronendichte [29]. Eine Einordnung der verschiedenen Plasmen gemäß ihrer Elektronentemperatur und -dichte ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Nach der Ionendichte n_I und der Dichte der Neutralteilchen n_N bzw. nach dem Ionisierungsgrad n_I/n_N wird zwischen vollionisierten oder heißen Plasmen und schwach ionisierten oder kalten Plasmen unterschieden. In heißen Plasmen sind Mehrelektronenatome mehrfach ionisiert, und die Dichte der Neutralteilchen ist sehr klein. Bei Niederdruckplasmen sind Mehrelektronenatome vorwiegend einfach ionisiert, und der Ionisierungsgrad ist $\leq 10^{-4}$.

1.2 Temperaturen in Plasmen

Zur Erhaltung des Plasmas muss von außen ständig Energie zugeführt werden. Diese Energieeinkopplung erfolgt über elektrische Felder $\mathcal{E}$. Die geladenen Teilchen nehmen aus diesen Feldern im stoßfreien Fall auf dem Weg x, wegen $U = ex\mathcal{E}$ (es wird nur ein

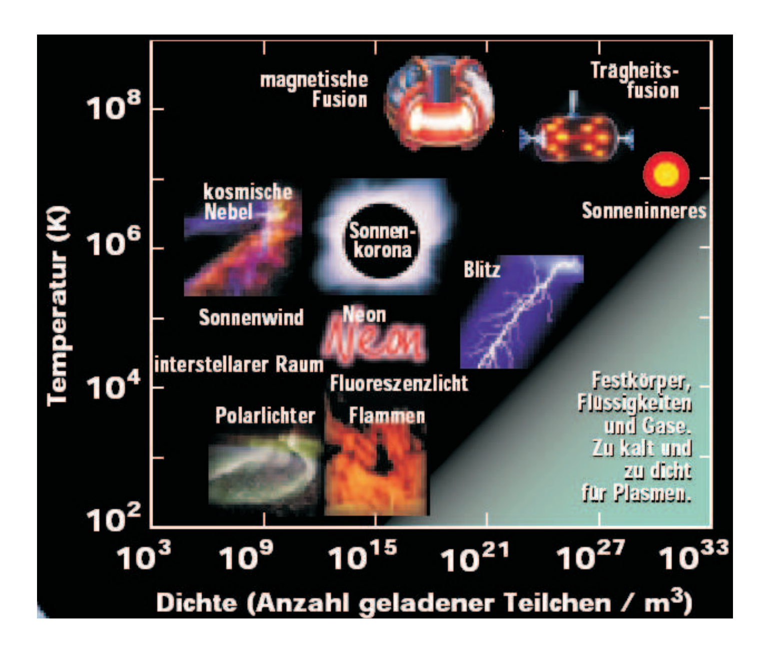


Abbildung 1.1: Elektronendichte und Elektronentemperatur für verschiedene Plasmen [31].

eindimensionales Problem betrachtet), $x = at^2/2$ und $a = e\mathcal{E}/m$ die Energie

$$U = \frac{(e\mathcal{E}t)^2}{2m} \tag{1.1}$$

auf. Wegen der, im Vergleich zur Masse der Ionen kleinen Masse der Elektronen, wird diese Energie, wie aus Gleichung (1.1) zu sehen ist, besonders effektiv von Elektronen aufgenommen. Die Ionen nehmen dagegen wenig Energie aus dem Feld auf.

Die Energie der Elektronen kann wegen der Energietransferfunktion

$$\frac{U_t}{U_i} = \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \cdot cos^2\phi \ , \tag{1.2}$$

wobei m_i, und m_t, die Massen des stoßenden und des Targetleilchens, U_i und U_t deren Energie und ϕ der Stoßwinkel sind, nur zu einem geringen Bruchteil von 10^{-3} bis 10^{-4} durch elastische Stöße auf Ionen und Neutralteilchen übertragen werden. Ein effizienter Energieübertrag von den Elektronen auf Ionen und Neutralteilchen ist daher nur über inelastische Stöße wie Ionisation, Dissoziation und Anregung möglich, sofern die Elektronenenergie über der jeweiligen Schwellenenergie des Prozesses liegt.

Sowohl die Elektronen untereinander als auch die Ionen untereinander tauschen wegen der Energietransferfunktion (1.2) sehr wirkungsvoll Energie durch elastische Stöße aus. Hingegen besteht nur eine geringe Kopplung zwischen den Ensembles von Elektronen und Ionen. Aus diesem Grund kann für die Energieverteilung der Elektronen

Neutralteilchen	Ionen	Elektronen
$m_N = (Z+N) \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg	$m_I \approx m_N$	$m_e = 9.1 \cdot 10^{-31}$ kg
T_N=293K=1/40 eV	T_I=500K=0.04 eV	T_e=23200K=2 eV
$\upsilon_N = 4 \cdot 10^4$ cms^{-1}	$\upsilon_I = 5.2 \cdot 10^4$ cms^{-1}	$\upsilon_e = 9.5 \cdot 10^7$ cms^{-1}

Tabelle 1.1: Charakteristische Parameter von Plasmakomponenten, nach [29, 30] für ein Argon-Plasma. N und Z stehen für die Zahl der Neutronen und Protonen.

und Ionen im Plasmainneren jeweils eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit

$$n_{I,e} = n_0 exp\left(-\frac{U}{k_B T_{I,e}}\right) \tag{1.3}$$

charakteristischen Temperaturen T_I und T_e angenommen werden. Diesen charakteristischen Temperaturen lassen sich wegen

$$< \upsilon_{I,e} > = \sqrt{\frac{8 k_B T_{I,e}}{\pi m_{I,e}}} \tag{1.4}$$

mittlere thermische Geschwindigkeit zuordnen.

1.3 Die Debye-Hückel Länge

Alle geladenen Teilchen im Plasma wechselwirken miteinander gemäß den Maxwell-Gesetzen. Eine Folge dieser Wechselwirkung ist, dass ein positiv geladenes Ion von einer Elektronenwolke umgeben ist. Diese schirmt das Potential des Ions ab, wodurch andere geladene Teilchen nicht mehr das Coulomb-Potential $V_C(r)$ erfahren, sondern das sogenannte Debye-Potential $V_D(r)$. Zu seiner Berechnung lässt sich die Debye-Hückel-Theorie für starke Elektrolyte [32] anwenden.

Es wird ein homogenes, ionisiertes Plasma mit der mittleren Elektronendichte n_e mit $n_I = n_e = n_0$ betrachtet. In der Umgebung einer Ladung $q = \pm e$ sind die Anzahldichten $n_e(r)$ und $n_I(r)$ durch Boltzmann-Verteilungen nach der Gleichung (1.3)

$$n_{I,e}(r) = n_0\, exp\left[\mp\frac{eV_D(r)}{k_B T}\right] \tag{1.5}$$

gegeben. Hier ist $V_D(r)$ - das Debye-Potential.

Setzt man voraus, dass $\mid eV_D \mid \ll k_B T$, dann kann die Exponentialfunktion zu:

$$exp\left[\mp\frac{eV_D(r)}{k_B T}\right] \approx 1 + \frac{\mp eV_D(r)}{k_B T} \tag{1.6}$$

entwickelt werden.

Nach dem Einsetzen der Gleichung (1.6) in Gleichung (1.5) ergibt sich

$$n_{I,e}(r) = n_0 \left[1 \mp \frac{eV_D(r)}{k_B T}\right] \quad . \tag{1.7}$$

Die Ladung q induziert in ihrer Umgebung also eine Ladungsdichte

$$\rho(r) = en_I(r) - en_e(r) \approx -2\frac{e^2 n_0}{k_B T} V_D(r) \ , \tag{1.8}$$

die selbst einen Beitrag $V(r)$ zu $V_D(r)$ liefert, der sich aus der Poisson-Gleichung

$$\triangle V(r) = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dV}{dr}\right) = -\frac{1}{\varepsilon_0}\rho(r) = 2\frac{e^2 n_0}{\varepsilon_0 k_B T} V_D(r) = \frac{2}{\lambda_D^2} V_D(r) \tag{1.9}$$

bestimmen lässt. Hier ist λ_D die Debye-Hückel-Länge, die eine charakteristische Größe des Plasmas ist. Neben V enthält V_D noch das Coulomb-Potential V_C von q, es ist also

$$V_D(r) = V_C(r) + V(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r} + V(r) \ . \tag{1.10}$$

Mit dem Ansatz $V_D(r) = U(r)/r$ lässt sich die Poisson-Gleichung (1.9) lösen. Die Randbedingungen $V_D(r) \to 0$ für $r \to \infty$ und $V_D(r) \to V_C(r)$ für $r \to 0$ führen auf das *Debye-Potential*

$$V_D(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r}\, exp\left(-\frac{r}{\lambda_D/\sqrt{2}}\right) \ . \tag{1.11}$$

Im Plasma ist der $\frac{1}{r}$ -Abhängigkeit des Coulomb-Potentials, also eine exponentielle Abhängigkeit, überlagert, die die Reichweite des mikroskopischen elektrischen Feldes einzelner Ladungsträger im wesentlichen auf $r < \lambda_D$ beschränkt (s. Abb.1.2). Diese Abschirmung ist insbesondere bei den mikroskopischen Wechselwirkungen der Ladungsträger zu beachten. Das Debye-Potential beschreibt im allgemeinen Fall, wie das Plasma auf eine Störung, also eine Abweichung von der Quasineutralität $n_I = n_e$, beliebiger Art reagiert. Die Debye-Hückel-Länge λ_D gibt an, in welchem räumlichen Bereich diese Störung durch das Plasma abgebaut wird. Die Zeit, in der eine Störung abgebaut wird, kann berechnet werden, wenn die Debye-Hückel-Länge λ_D durch eine mittlere Geschwindigkeit $\sqrt{< \upsilon_e^2 >}$ von Elektronen geteilt wird, da sie viel schneller sind [33]:

$$\tau = \frac{\lambda_D}{\sqrt{< \upsilon_e^2 >}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 m_e}{e^2 n_0}} \ . \tag{1.12}$$

In der Ableitung des Debye-Potentials wurde eine kontinuierliche Ladungsverteilung angenommen. Dies ist nur dann gültig, wenn sich viele Ladungsträger in der Debye-Kugel mit dem Radius λ_D befinden, also $n_0 \lambda_D^3 \gg 1$.

Die Definition des Plasmas lässt sich mittels der Debye-Hückel-Länge folgendermaßen beschreiben: Die freie Bewegung eines Ensembles ungleichartiger Ladungen, d.h. ein ionisiertes Gas, wird als Plasma bezeichnet, wenn dessen Debye-Hückel-Länge klein gegen die räumlichen Abmessungen ist, die das Gas besitzt. (Langmuir-Definition eines Plasmas).

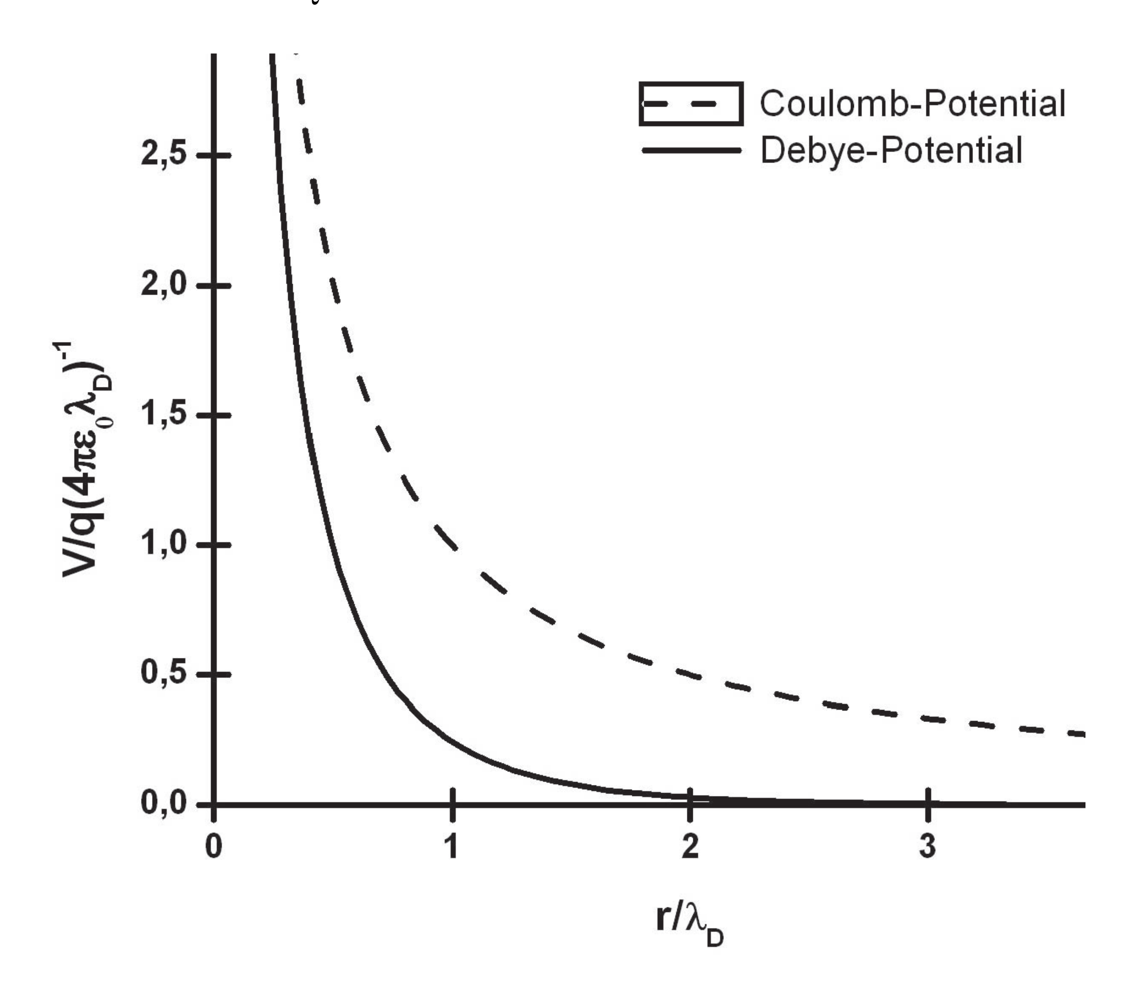


Abbildung 1.2: Debye-Potential V_D einer Punktladung q im Plasma und ihr Coloumb-Potential V_C im Vakkuum [26].

1.4 Die Plasmafrequenz

Die Stoßfrequenz zwischen Elektronen und Ionen im Plasma ist sehr hoch und damit ist die mittlere freie Weglänge klein. Eine großräumige Ladungstrennung ist daher nicht möglich. Bei kleinen Anregungsfrequenzen herrscht immer die Quasineutralität, obwohl unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes im Mittel Ströme in entgegengesetzte Richtungen fließen [34]. Bei hohen Frequenzen gilt dies aufgrund der Trägheit der Ionen nicht mehr. In diesem Fall können die Ionen als Kontinuum betrachtet werden, in dem sich die Elektronen bewegen. Werden die Elektronen durch eine Störung des Plasmas gegen das Ionenkontinuum verschoben, so bilden sich starke Felder aus, die durch die Maxwell-Gleichung

$$\frac{d\mathcal{E}}{dx} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \tag{1.13}$$

beschrieben werden. Die Lösung dieser Maxwell-Gleichung bei konstantem ρ ist

$$\mathcal{E} = \frac{\rho x}{\varepsilon_0} \quad . \tag{1.14}$$

Das Feld $\mathcal{E}$ verursacht eine Kraft $F = -e\mathcal{E}$, die die Elektronen entgegen ihrer Verschiebung beschleunigt. Daraus resultiert die Bewegungsgleichung

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} x = 0 \ , \tag{1.15}$$

die die Gleichung einer harmonischen Schwingung mit der Eigenfrequenz

$$\omega_{p,e} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e}} \tag{1.16}$$

darstellt. Diese Eigenfrequenz ist die sogenannte Elektronen-Plasmafrequenz $\omega_{p,e}$. Die gleiche Betrachtung lässt sich durch einfaches Ersetzen der Elektonenmasse m_e durch die Ionenmasse m_I auch für die Ionen durchführen. Diese Eigenfrequenz gibt die Zeit an, die das Plasma benötigt, um durch äußere elektrische Felder hervorgerufene Störungen auszugleichen.

Für eine typische Plasmadichte von $n = 10^{10} cm^{-3}$ ergibt sich somit die Elektronen- bzw. Ionen-Plasmafrequenz $\omega_{p,e} = 0,9$ GHz bzw. $\omega_{p,I} = 3$ MHz. Verglichen mit der in Hochfrequenzplasmen benutzten Anregungsfrequenz von 13.56 MHz bedeutet dies, dass die Elektronen dem elektrischem Feld folgen können, während die Bewegung der Ionen weitgehend durch die zeitlich gemittelten Potentiale bestimmt wird.

Kapitel 2

Erzeugung der reaktiven Teilchen

Zur Zeit sind viele Verfahren bekannt, um chemisch reaktive Teilchen zu erzeugen. Gase oder Stoffe, die das gewünschte chemische Element enthalten, können laserinduziert [35, 36], elektrolytisch [37] oder thermisch dissoziiert werden [38, 39]. Unter anderem können Radikale auch in einem Plasma produziert werden. Diese Methode wurde hier ausgewählt, da sie leichter mit einem RKM zu integrieren und zu kontrollieren ist. Das Plasma wird als eine Art chemischer Reaktor eingesetzt, in dem die Bildung reaktiver Teilchen stattfindet. In diesem Kapitel werden die Quelle und deren Optimierung bezüglich der Erzeugung polymerätzender Teilchen dargestellt. Zum Abschluss werden die Ergebnisse diskutiert.

2.1 Prinzipieller Aufbau Afterglow-basierter Verfahren

Der Begriff Afterglow kennzeichnet einen besonderen Zustand des Gases, und zwar den Übergangsbereich vom Plasma zurück zum neutralen, elektronisch nicht angeregten Gas. Die Afterglow-basierten Verfahren zur Bearbeitung von Oberflächen gliedern sich im Wesentlichen in drei Phasen [40, 41, 42, 43]: die Plasmaanregung, den Transport und die Oberflächen-Wechselwirkung. Diese drei Phasen sind räumlich voneinander getrennt. Jede Phase zeichnet sich durch besondere physikalische Prozesse und Eigenschaften aus, deren gezielte Anpassung zur Optimierung des gesamten Verfahrens genutzt werden kann.

Die erste Phase ist die Plasmaanregung durch eine Gasentladung. Im Plasma wird das Arbeitsgas aktiviert; hier werden die metastabil angeregten Spezies produziert. In der ausgewerteten Literatur werden verschiedene Typen von Plasmaquellen eingesetzt, die Auswahl hängt von den jeweiligen Bedingungen ab. Es wird eine möglichst zahlreiche Anregung neutraler Spezies angestrebt.

Die zweite Phase ist der Transport. Im Downstream des Plasmas bildet sich ein

strömendes Afterglow, in dem die aktiven Spezies zum Reaktionsgebiet transportiert werden. Aktive Spezies sind insbesondere metastabil angeregte Atome und Moleküle. In der Transportphase tritt ein Verlust dieser Spezies auf, der verursacht wird durch radiativen Zerfall, Quenching-Stösse (Stöße mit Energietransfer) sowie durch Diffusion und Relaxation an der Wand. Diese Elementarprozesse hängen von den Parametern des Flusses (Strömungsgeschwindigkeit, Druck, Gaszusammensetzung) sowie von konstruktiven Parametern (Durchmesser, Material und Oberflächeneigenschaften des Transportgefäßes) ab. Durch die Kontrolle dieser Parameter ist es prinzipiell möglich, die Elementarprozesse im Afterglow so zu steuern, dass die Verluste einer ausgewählten Art angeregter Spezies ein Minimum erreichen. Die erreichbare Dichte dieses Anregungszustandes ist zwar, wie Loiseau [44] feststellte, um 2 bis 4 Größenordnungen geringer als die direkt im Plasma produzierbare Teilchendichte (10^9 cm^{-3}- 10^{11} cm^{-3}), jedoch ist die Anregung im Afterglow selektiv bezüglich des ausgewählten Zustandes.

Die dritte Phase des Afterglow-basierten Verfahrens ist die Oberflächenbearbeitung (Reaktionsgebiet). Durch inelastische Stöße der angeregten Spezies wird deren Anregungsenergie auf die Substrat-Moleküle übertragen. Hier findet die Bearbeitung der Substratoberfläche statt. Diese kann die Abscheidung einer Schicht, die Abtragung von Material von der Oberfläche oder die Modifizierung von Struktur und Eigenschaften eines oberflächennahen Bereiches des Substrates sein. Die mit thermischer Geschwindigkeit auf das Substrat treffenden Radikale sind für die Bearbeitung der Oberfläche verantwortlich.

2.2 Arten der Plasmaquellen

Es gibt sehr verschiedene Plasmaquellen, die bei verschiedenen Gasdrücken arbeiten [45]. Angeregt werden die Plasmen durch Gleich- oder Wechselstrom, oder durch die Einwirkung hochfrequenter elektromagnetischer Felder. Plasmaquellen lassen sich stetig oder gepulst betreiben. Legt man eine elektrische Spannung an Elektroden, die in eine nahezu evakuierte Glasröhre ragen, zündet unter geeigneten Umständen ein Plasma, in diesem Fall Glimmentladung genannt. Die Zündung wird durch den geringen Anteil immer vorliegender Ladungsträger initiiert. Die angelegte Spannung sorgt über Beschleunigungs- und Stossvorgänge für eine lawinenartige Vermehrung der Ladungsträger. Vergrößert man den durch den Lawineneffekt aufgetretenen Entladungsstrom einer Glimmentladung durch immer höhere Spannungen an den Elektroden, erhitzt sich die negative Elektrode, die Kathode, durch den Beschuss mit positiven Ionen stark. Dadurch erhalten die Elektronen des Kathodenmetalls genügend Energie, um aus der Kathode auszutreten. Die Entladung schlägt um in eine Bogenentladung. Man findet erheblich höhere Entladungsströme als bei einer Glimmentladung. Die Kathode erhitzt sich auf einige tausend Grad Celsius und bestimmt die Zusammensetzung des Plasmas

mit. Es liegt ein Bogenplasma vor. Moderne Anwendungen solcher Plasmen sind die gleißend hellen Scheinwerfer von Oberklasse-Automobilen, aber auch die Industrie bedient sich Bogenentladungs- Plasmen: Stahlschrott, legierte Stähle und hochschmelzende Metalle wie Titan, Tantal, Molybdän oder Niob schmilzt man mit Plasmabrennern im Megawatt-Bereich. Bei Atmosphärendruck - eine beispielsweise für kontinuierliche Prozesse wichtige Bedingung - lassen sich auch Korona- oder Barrierenentladungen erzeugen. Koronaquellen bedienen sich inhomogener elektrischer Ausgangsfelder, die sich zum Beispiel an spitzen Elektrodenteilen ausbilden. Barriere-Quellenanordnungen zeichnen sich durch Isolierschichten auf einer oder beiden Elektroden bzw. im Gasraum zwischen den Elektroden aus. Mit beiden Quellen lassen sich großflächige Plasmen ausbilden, wobei Koronaentladungen einen ausgeprägten Filamentcharakter haben; Barrierenentladungen hingegen deutlich homogener sind. Auch durch die Einwirkung von Hochfrequenz-Feldern lässt sich ein Plasma in geeigneten Gefäßen zünden (*HF-Quellen*). Mikrowellenquellen, insbesondere surface-wave-Plasmaquellen [46], werden nach der Literatur bevorzugt bei höheren Drücken (ab etwa 50 Pa bis hin zu Atmosphärendruck) eingesetzt. Im Druckbereich von etwa l bis 100 Pa hingegen werden vorwiegend *RF-Quellen* eingesetzt. Es werden induktiv elektromagnetische Felder mit Frequenzen von mehreren MHz eingekoppelt. Bei Drücken unterhalb von l Pa kommen vorzugsweise *ECR-Quellen* (Electron Zyklotron Resonance Quellen) zum Einsatz. In der Literatur wird berichtet, dass mit ECR-Quellen sehr hohe lonisationsraten erzeugt werden [47]. Helicon-Quellen (eine RF-Quelle mit spezieller Anordnung der Einkoppel-Antenne) können vergleichbare Raten aufweisen [48]. Dabei kann die hohe Plasmadichte über einen großen Bereich erzeugt werden [49]. Betreibt man die RF- und Mikrowellenquellen in gepulster Betriebsart, wird eine erhöhte Produktion angeregter Neutralteilchen erreicht [50, 51]. Rousseau [52] beobachtete eine Ausdehnung des Plasmas der gepulsten Mikrowellenentladung im Vergleich zum kontinuierlichen Betrieb. Dabei betrug der Dissoziationsgrad des Wasserstoffs 75 %. In einigen Fällen wurden auch andere Plasmaquellen eingesetzt, wie z. B. niederfrequent gepulste Entladungen und DC-Glimmentladungen. Wie bei der Gleichstrom-Plasmaquelle kommt es darauf an, dass die natürlicherweise vorhandenen Ladungsträger Energie aufnehmen können, die Atome ionisiert werden und ein Plasma zündet. Die Energieaufnahme geschieht durch die Wechselwirkung der Hochfrequenzfelder mit den Elektronen, die aufgrund ihrer Leichtigkeit den schnellen Feldänderungen folgen können. Die Plasma-Wandverluste werden kleiner, wenn sich das Hochfrequenz-Plasma in einem von außen zusätzlich angelegten Magnetfeld befindet. *Mikrowellen-Plasmaquellen* bedienen sich für die Energielieferung bei elektromagnetischen Schwingungen einer Frequenz, die weit oberhalb der Hochfrequenz, jedoch unterhalb der Wärmestrahlung liegt. Derartige Plasmaquellen erlauben hohe Plasmadichten und eignen sich aufgrund geringer Ionenenergien besonders gut für schonende Oberflächenprozesse. Es wird berichtet, dass Mikrowellenquellen eine hohe

Effizienz bei der Erzeugung angeregter Spezies aufweisen [53, 54, 55, 56, 57].

2.3 Die Plasmaquelle des NANOJET

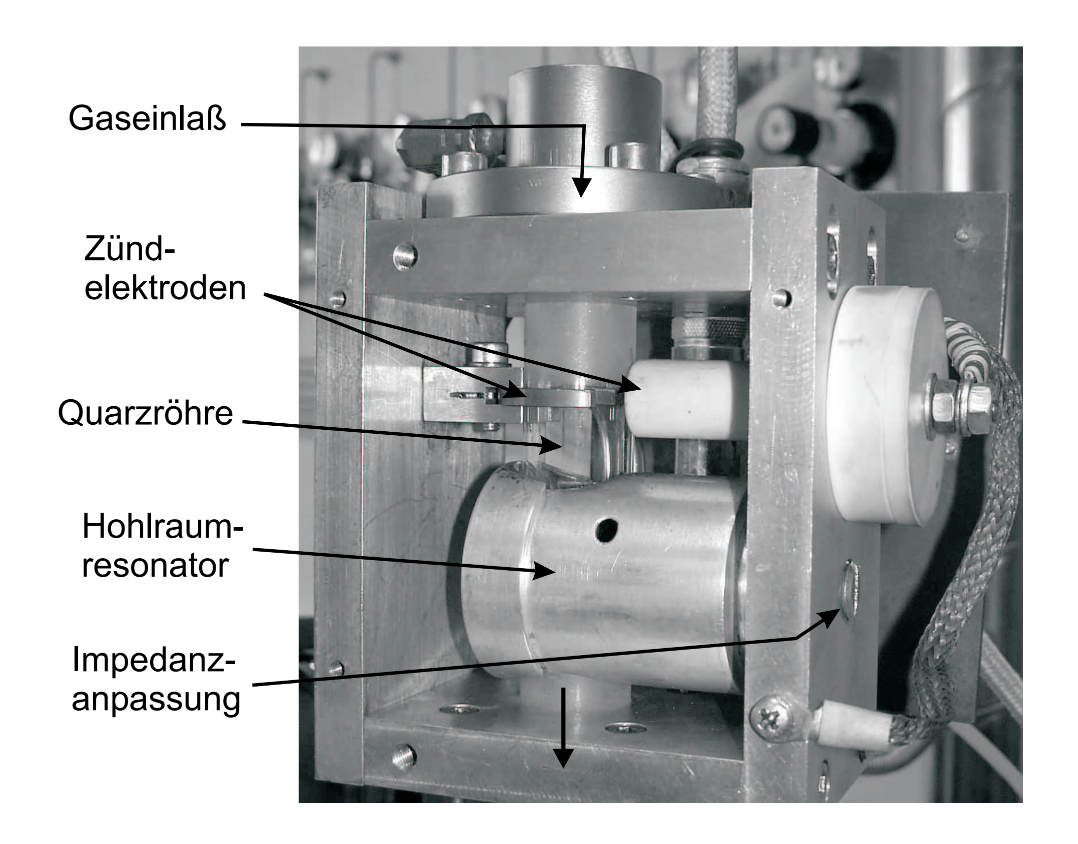


Abbildung 2.1: Die Plasmaquelle vom Evenson-Typ

Aufgrund der oben genannten Vorteile wurde als Quelle ein Mikrowellenhohlraumresonator ähnlich dem Typ *cavity 5* wie von Fehsenfeld, Evenson und Broida vorgeschlagen wurde [58], gewählt . Im Vergleich zu Radiofrequenzanregung (13,56 MHz) werden bei Anregung mit Mikrowellen (2,45 GHz) mindestens um eine Größenordnung höhere Elektronen- und Ionendichten ($10^{12} - 10^{14}$ cm^{-3}) erreicht [59]. Durch einen entsprechend gesteigerten Dissoziationsgrad erhöht sich auch die mögliche Ätzrate [60].

In Abbildung 2.1 wird die Plasmaquelle dargestellt. Das Prozessgas fließt von oben durch eine Quarzröhre, die durch das Innere eines Hohlraumresonators verläuft. Versorgt wird die Entladung von einem EMS Microtron 200 Mikrowellengenerator bei 2.45 GHz, der bis zu 200 W Ausgangsleistung liefert. Mit der Veränderung des Resonatorvolumens durch einen Kuzschlussschieber wird die Impedanzanpassung des Generators an das Plasma erreicht. Da die Entladung in den meisten Fällen nicht spontan zündet, kann mit den Zündelektroden außerhalb der Röhre ein Funke erzeugt werden, dessen UV-Strahlung über Photoionisation erste Ladungsträger im Gas generiert. Gekühlt wird das System durch Umspülung mit Stickstoffgas, was gegenüber

Luftkühlung den Vorteil ausbleibender Ozon-Produktion durch die Plasma-UV- Strahlung hat.

2.4 Parameteroptimierung in der Plasmaquelle

2.4.1 Experimenteller Aufbau

Die Plasmakammer wurde durch eine Transportröhre mit der Austrittsröhre, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, verbunden. Da der Abstand zwischen dem Austritt des Gases und dem Substrat eine wichtige Rolle in den folgenden Experimenten (s.Kapitel 2.4.2) spielte, wurde er mit Hilfe einer Mikrometerschraube eingestellt. Um aus der Litera-

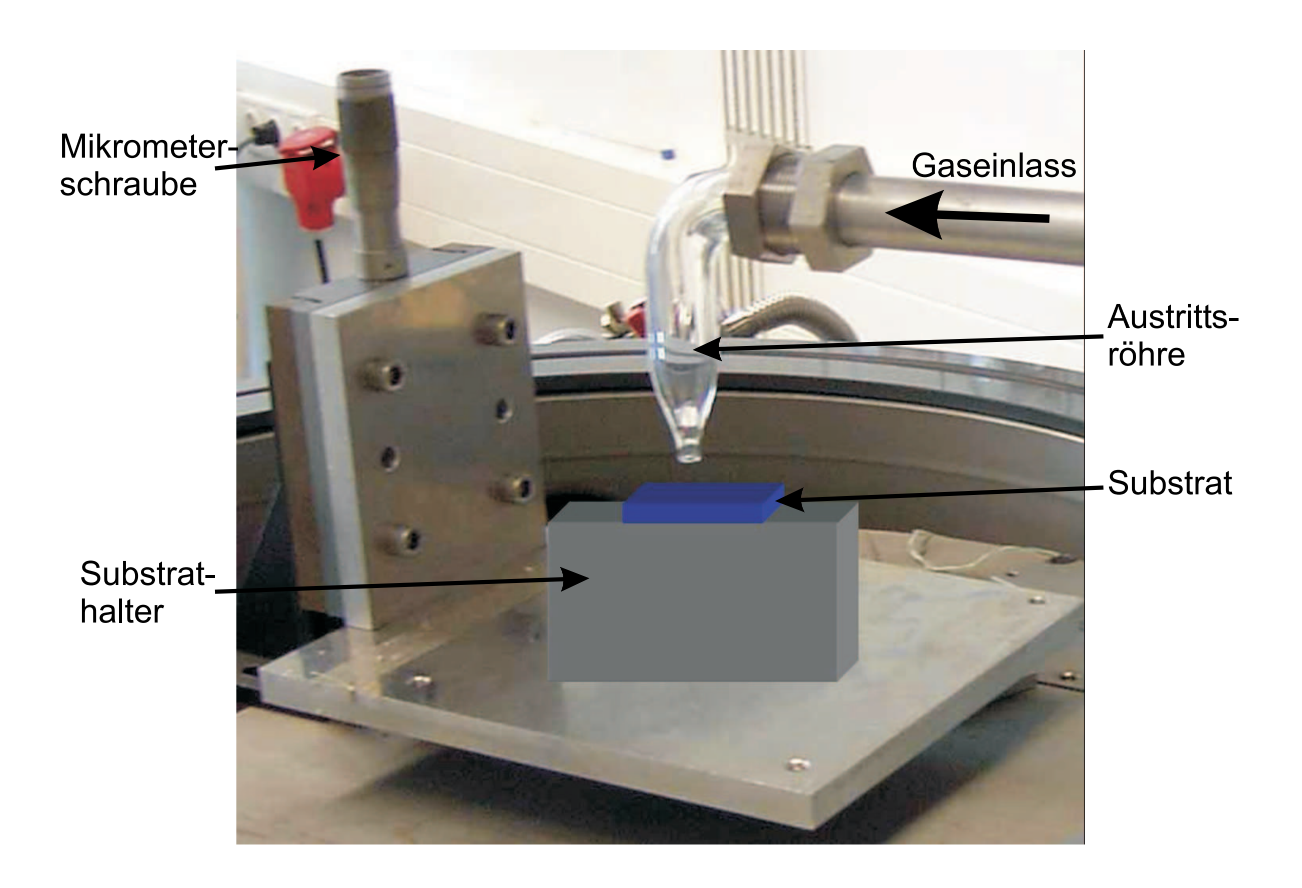
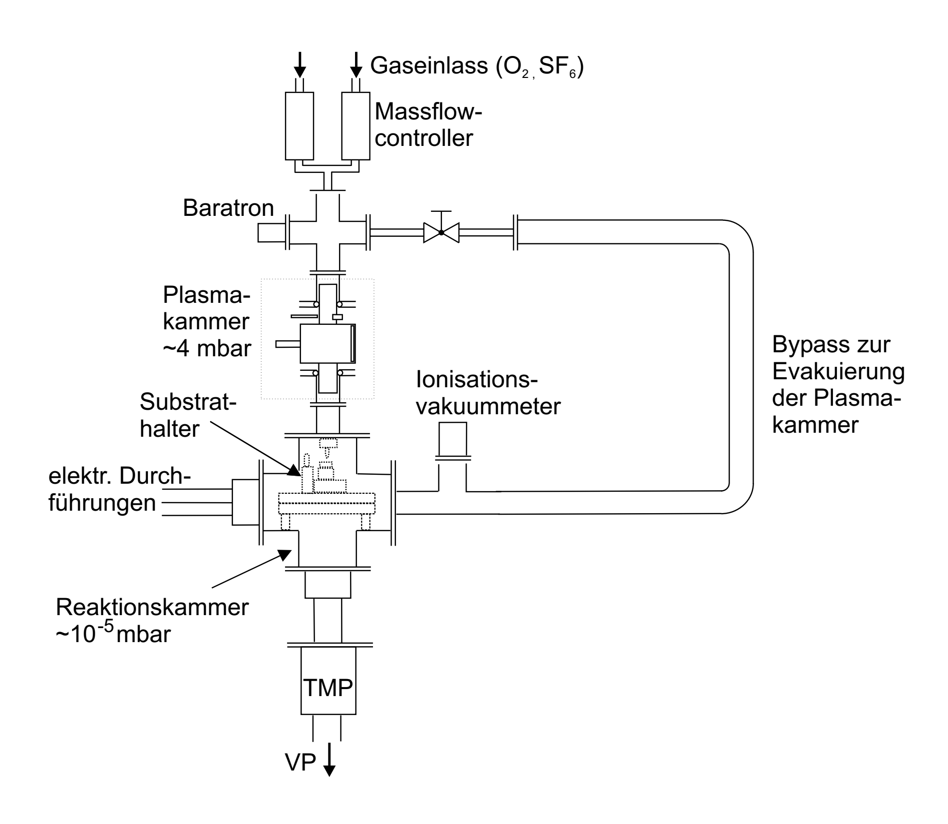


Abbildung 2.2: Der Substrathalter mit Mikrometerschraube

tur erste Anhaltspunkte für geeignete Prozessparameter entnehmen zu können, wurden die Experimente mit einer Austrittsröhre von 2.8 mm innerem Durchmesser und 52 mm Länge begonnen. In der Arbeit von Larson und Veasey [61] wurden Kammer und Leitungen von ähnlichen Abmessungen verwendet. Das Vakuumsystem und eine schematische Skizze ist in Abbildung 2.3 wiedergegeben.



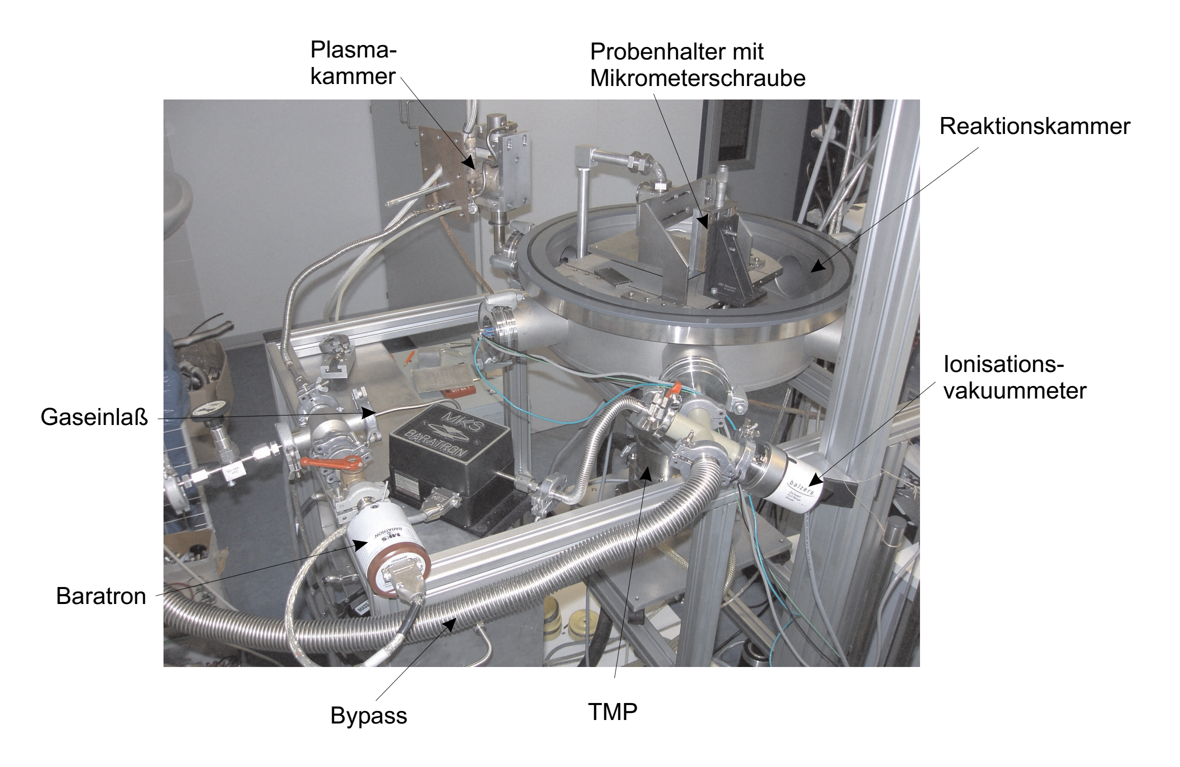


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung a) und Photographie des Vakuumaufbaus b).

Als Lieferant des atomaren Sauerstoffs kam O_2 als Trägergas zum Einsatz, für atomares Fluor SF_6. Dieses Gas ist aufgrund des hohen Fluoranteils der Verbindung, der positiven plasmachemischen Wirkung des Schwefels auf die Fluor-Atomerzeugung und des hohen Wirkungsquerschnittes für dissoziativen Elektroneneinfang als besonders effektiver Fluor-Lieferant bekannt [62, 63, 64]. Argon konnte bei schwierigen Zündbedingungen als Zündhilfe eingespeist werden, da es leicht zu zünden ist. Zur Spülung wurde Stickstoff verwendet. Die Flüsse wurden in zwei parallelen Gaslinien mit MKS 1179 Massenflussreglern, die von einem MKS Typ 247 Steuergerät angesteuert wurden, dosiert. Die Druckmessung erfolgte vor der Plasmakammer mit einem MKS Typ 626 Baratron (Messbereich 10^{-4}-1 mbar), Lesegerät MKS PDR-C-1B, und in der Reaktionskammer mit einem Balzers PKR 251 Vakuummeter (Messbereich 10^{-9}-10^{-2} mbar, kombiniertes Wärmeleitungs- und Penning-Ionisationsvakuumeter), Lesegerät Balzers TPG 251. Die Reaktionskammer wurde mit einer Balzers TMH 260 PC Turbomolekularpumpe, Steuergerät Balzers TCP 380, und einer Balzers Duo 35 C Drehschieberpumpe als Vorpumpe evakuiert. Beide Pumpen wurden in der C-Spezifikation für den Einsatz korrosiver Gase gewählt. Um eine lange Evakuierungsdauer der Plasmakammer bedingt durch den kleinen Querschnitt der Austritttröhrchen im Substrathalter zu vermeiden, wurde ein Bypass in den Aufbau integriert, mit dem die Plasmakammer direkt mit der Turbomolekularpumpe verbunden werden konnte.

Als Ausgangmaterial für die Substrate wurden schwach p-dotierte (100)-Wafer (d.h. die Oberfläche des geschnittenen Silizium-Wafers ist die (100)-Kristallebene) mit einem spezifischen Widerstand $\rho > 25\,\Omega$cm, entsprechend einer Bor-Konzentration $n_{Bor} < 5 \cdot 10^{14}\,\text{cm}^{-3}$, genommen. Diese wurden zunächst durch chemische Behandlung von metallischen und organischen Verunreinigungen befreit (sog. 'RCA-Reinigung'). Für die Polymerätzversuche wurden die Wafer durch Aufschleudern bei 3000 Umdrehungen/min. 2.1 μm dick mit Clariant AZ1518 Photolack beschichtet. Dieser wurde dann 60 min. bei 120° C ausgehärtet. Die Wafer wurden in ca. 1 cm^2 große Stücke gebrochen.

Bei allen Experimenten wurde eine Mikrowellenleistung von 100 W eigespeist, da sich in entsprechenden Untersuchungen gezeigt hatte, dass eine Erhöhung der Leistung über diesen Wert nur noch zu geringer Steigerung der Radikalproduktion führte. An einer über 100 W stark ansteigenden reflektierten Leistung (mit nur leichter Abhängigkeit vom Prozessdruck) konnte ersehen werden, dass die zusätzliche Leistung nicht mehr ins Plasma eingekoppelt wurde.

2.4.2 Optimierung des Gasflusses

Um optimale Ätzraten zu erzielen, wurden die Gasflüsse durch die Plasmakammer und der Abstand zwischen dem Substrat und der Austittsröhre variiert.

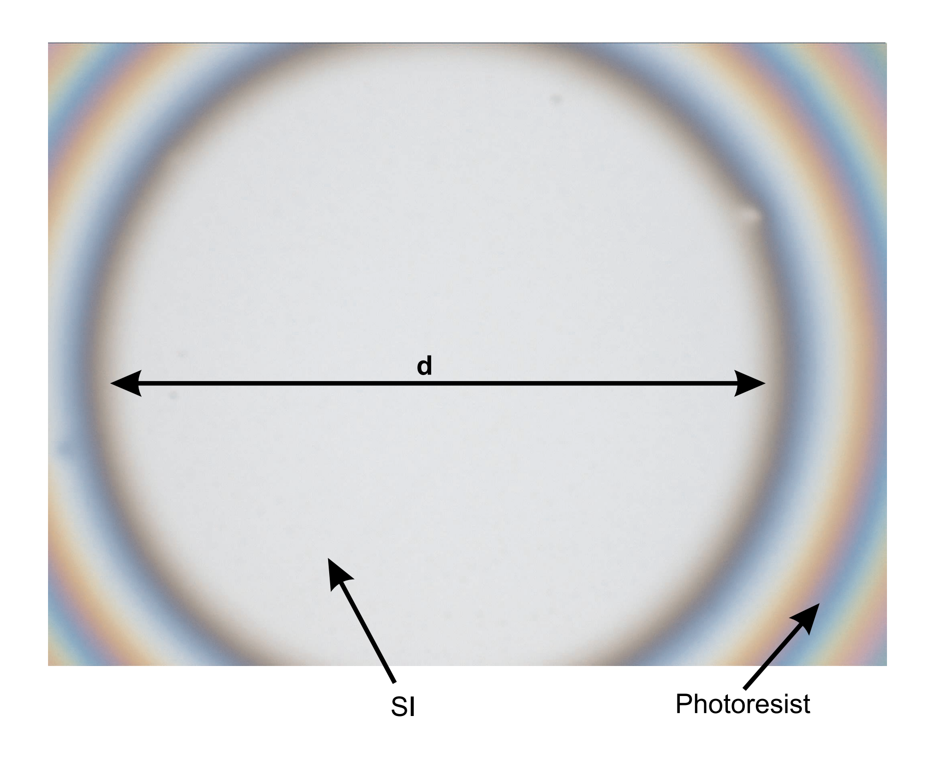


Abbildung 2.4: Durchgeätztes Photoresist. (Weißer Bereich entspricht Si)

Zuerst wurden Experimente für das Ätzen von Polymer (Photoresist) mit verschiedenen Gasflüssen durchgeführt. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: Eine 2.1 μm dicke Photoresistschicht wurde mit verschiedenen Flüssen von O_2 bis zum darunterliegenden Silizium-Substrat durchgeätzt. Da die Ätzrate über die Fläche des geätzten Bereiches nicht konstant ist, hängt der Durchmesser dieses freigeätzten Bereichs von der mittleren Ätzrate und diese sehr stark vom Sauerstofffluss ab. (Abb. 2.4). Die Ätzzeit wurde einheitlich zu 15 min. Dauer gewählt. Mittels eines 'Dektak II' Profilometers konnten die Durchmesser der freigeätzten Bereiche präzise gemessen werden. Diese Durchmesser konnten dann in entsprechende Ätzraten umgerechnet werden. Dies wird im folgenden Kapitel erklärt und berechnet.

Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen der Gasflüsse sind in Abbildung 2.5 zusammengefasst. Der maximale Durchmesser von 3320 μm nach den 15 min. Ätzdauer wurde bei 30 sccm O_2 erzielt. Wurden größere Sauerstoffflüsse verwendet, verkleinerte sich der Durchmesser des freigeätzten Bereiches wieder. Diese Abhängigkeit lässt sich folgendermaßen erklären: Für den Gesamtfluss durch die Entladung gilt, dass er nicht zu klein sein darf, um einen ausreichenden Transport der reaktiven Teilchen zum Substrat gewährleisten zu können. Jedoch wird bei sehr hohen Flüssen die Verweilzeit der Trägergasmoleküle im Plasma klein, die Dissoziationswahrscheinlichkeit sinkt. Durch den experimentellen Aufbau ist weiterhin eine Kopplung des Flusses an den Druck in der Plasmakammer gegeben. Da kein Drosselventil eingesetzt wurde,

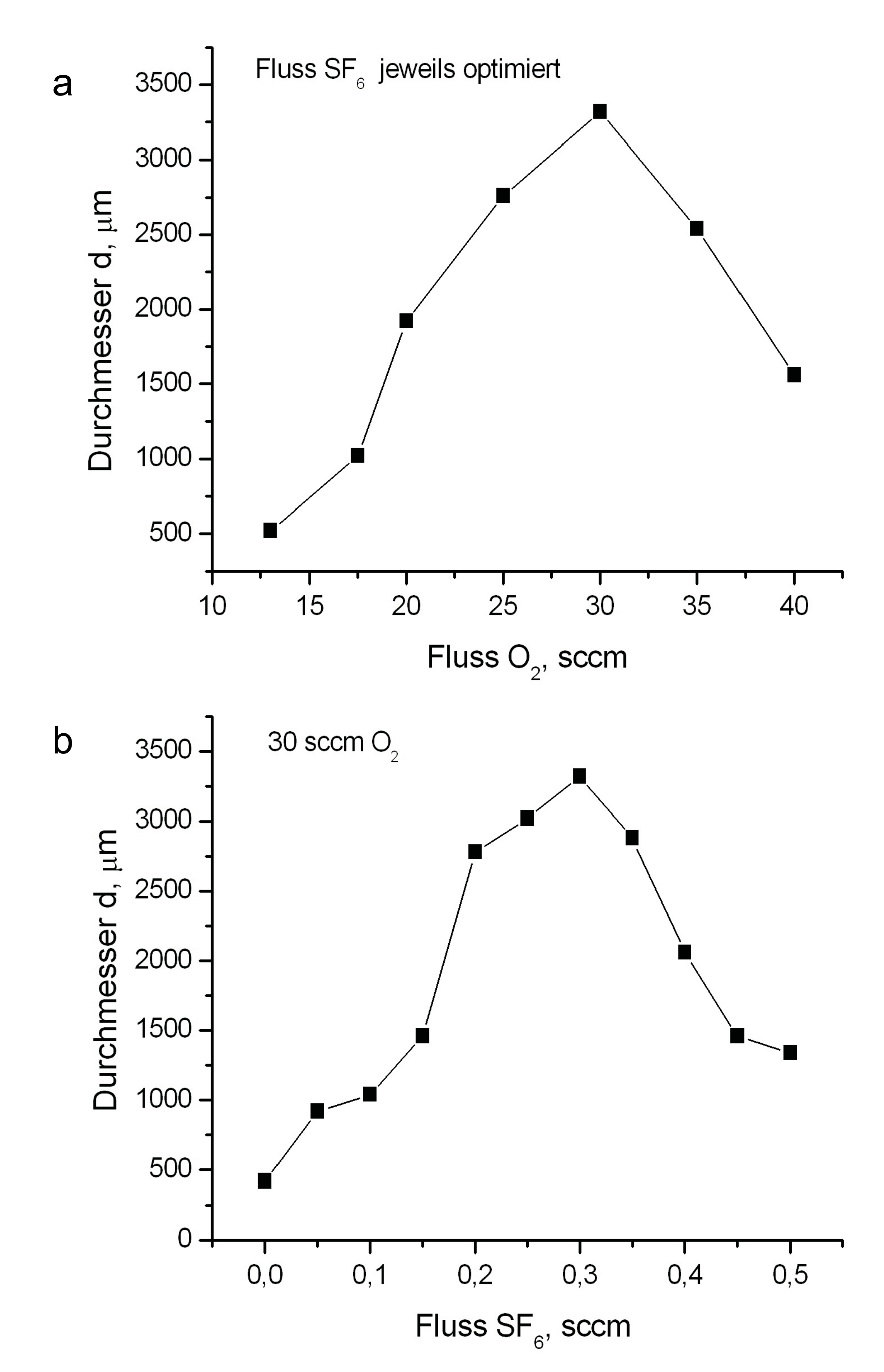


Abbildung 2.5: Optimierung des Gasflusses von O_2 (a) und von SF_6 (b) zum Polymerätzen (Clariant AZ 1518)

fehlte die Möglichkeit, den Druck unabhängig vom Fluss einzustellen. Er ist über den Strömungswiderstand der Austrittsröhre durch den eingestellten Gesamtfluss festgelegt. Hieraus entstehen weitere begrenzende Bedingungen für den Fluss: Bei kleinen Flüssen sind die Teilchendichten für eine brauchbare Ätzreaktion zu gering. Bei hohen Flüssen (mehr als 50 sccm) wird der Druck im Plasma zu groß (mehr als 10 mbar), die mittlere freie Weglänge der Elektronen und damit die zwischen zwei Stößen aufnehmbare Energie klein. Dadurch sinkt die Ionisations- und Dissoziationsrate im Plasma. Anhand dieser Überlegungen kann die beobachtete Maximumsstruktur der Messwerte bei einem optimalen Gesamtfluss und einem optimalen Sauerstofffluss qualitativ erklärt (s. Abb. 2.5 (a)) werden.

Die gezeigten Ätzergebnisse in Polymer konnten nicht nur mit den Produkten einer reinen Sauerstoffentladung erzielt werden. Wie bereits in einigen publizierten Arbeiten diskutiert wurde [69, 70, 71, 72, 73], war immer die Beimischung eines kleinen Anteils SF_6 erforderlich, der zusätzlich optimiert werden musste (s. Abb.2.5 (b)).

Fluor wirkt im Plasma unterstützend auf die Produktion des atomaren Sauerstoffs, indem es Rekombinationsplätze fur den Sauerstoff blockiert [73]. Darüberhinaus spielt Fluor eine wichtige Rolle beim Ätzen von Polymer. Es bindet sich mit einem Wasserstoffatom und schafft so ungesättigte Bindungen im Substrat. Dadurch wird effektiv die Aktivierungsenergie für das Ätzen mit Sauerstoff gesenkt. Diese ungesättigten Bindungen werden von dem allgemein als wesentlich für den Volumenabtrag angesehenen atomaren Sauerstoff angegriffen [69, 70]. Bei zu hohen Konzentrationen von Fluor entstehen allerdings passivierende CF-Bindungen und die Ätzrate geht stark zurück [71]. So ist der Verlauf der Messwerte in Abbildung 2.5 (b) qualitativ zu erklären, mit einer maximalen Ätzrate von 73.5 nm/min bei 30 sccm O_2 und 0.30 sccm SF_6. Diese zunächst aus der gängigen Literaturmeinung übernommenen Annahmen über die Ätzmechanismen werden in Kapitel 3 noch einer genaueren Prüfung unterzogen.

Abbildungen 2.6 und 2.7 stellen die Abhängigkeiten dar, wo zwei Ätzmechanismen zu sehen sind: direktes und diffusives Ätzen. Direktes entspricht einem vertikalen Ätzen in dem fast kein seitliches Wachstum zu sehen ist. Wurde die ganze Polymerschicht durchgeätzt, werden die ätzende Teilchen (Radikale) von der Siliziumoberfläche nach dem Cosinusgesetz (wird erklärt im Kapitel 8) in alle Richtungen reflektiert. Ein sehr hoher Anteil davon wird auch in die seitlichen Richtung reflektiert, was zum seitlichen Wachstum der Wände führt. Daraus ergibt sich das diffusive Ätzen.

Außer den Flüssen von O_2 und SF_6 spielt der Abstand h zwischen dem Substrat und der Austrittsröhre eine sehr große Rolle. In den Abbildungen 2.6 und 2.7 sind die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen zum Ätzen von Polymer für verschiedene Abstände zusammengefasst. Die Experimente wurden für Abstände zwischen 1 mm und 2 mm in Schritten von 0.25 mm durchgeführt. Für jeden Abstand wurden die Durchmesser der freigeätzten Bereiche für verschiedene Ätzzeiten ermittelt. Durch Extrapolation

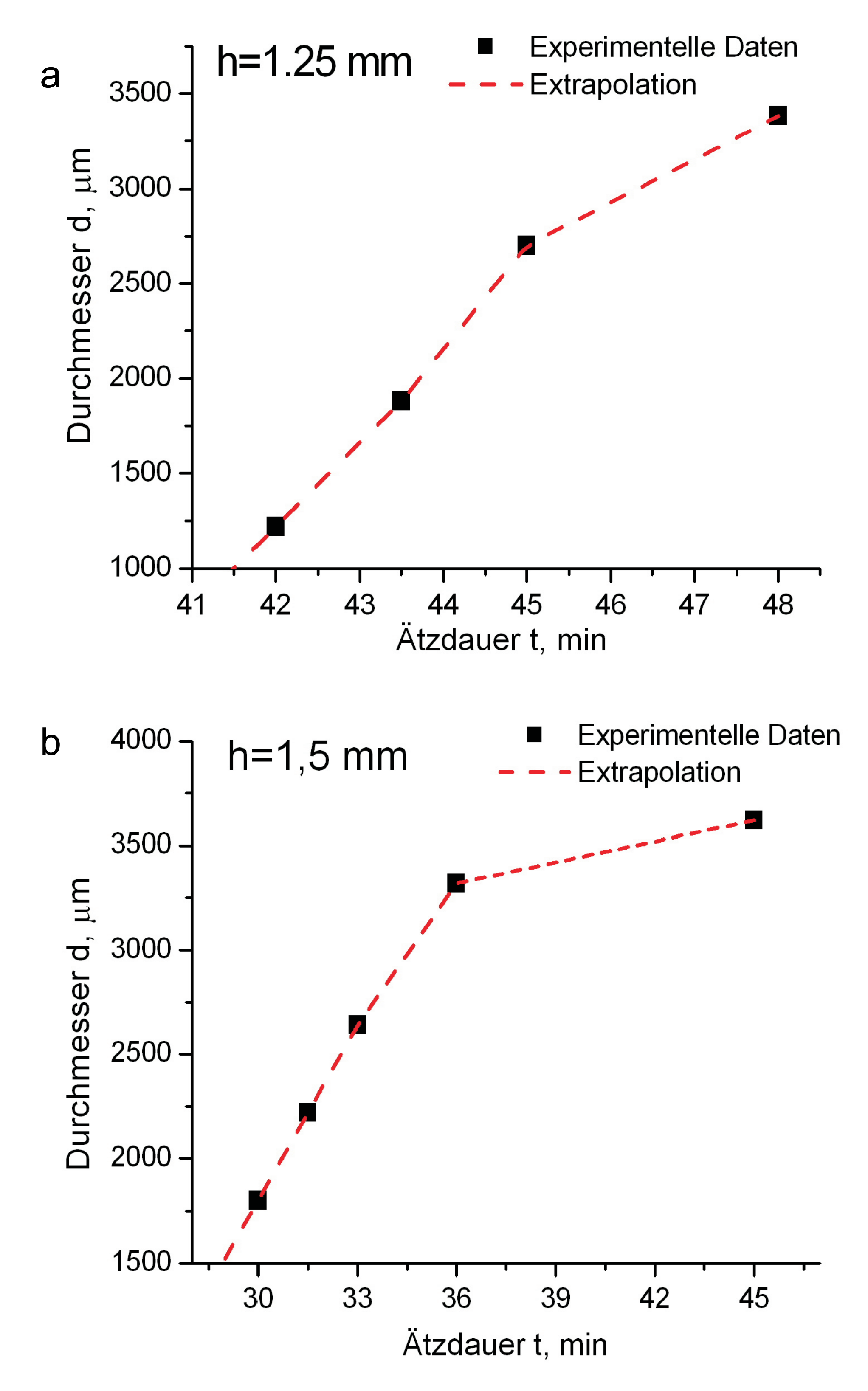


Abbildung 2.6: Abhängigkeit des Durchmessers vom durchgeätzten Resist von der Ätzdauer für h=1.25 mm (a) und h= 1.5 mm (b) (Flüsse: 30 sccm O_2, 0.3 sccm SF_6)

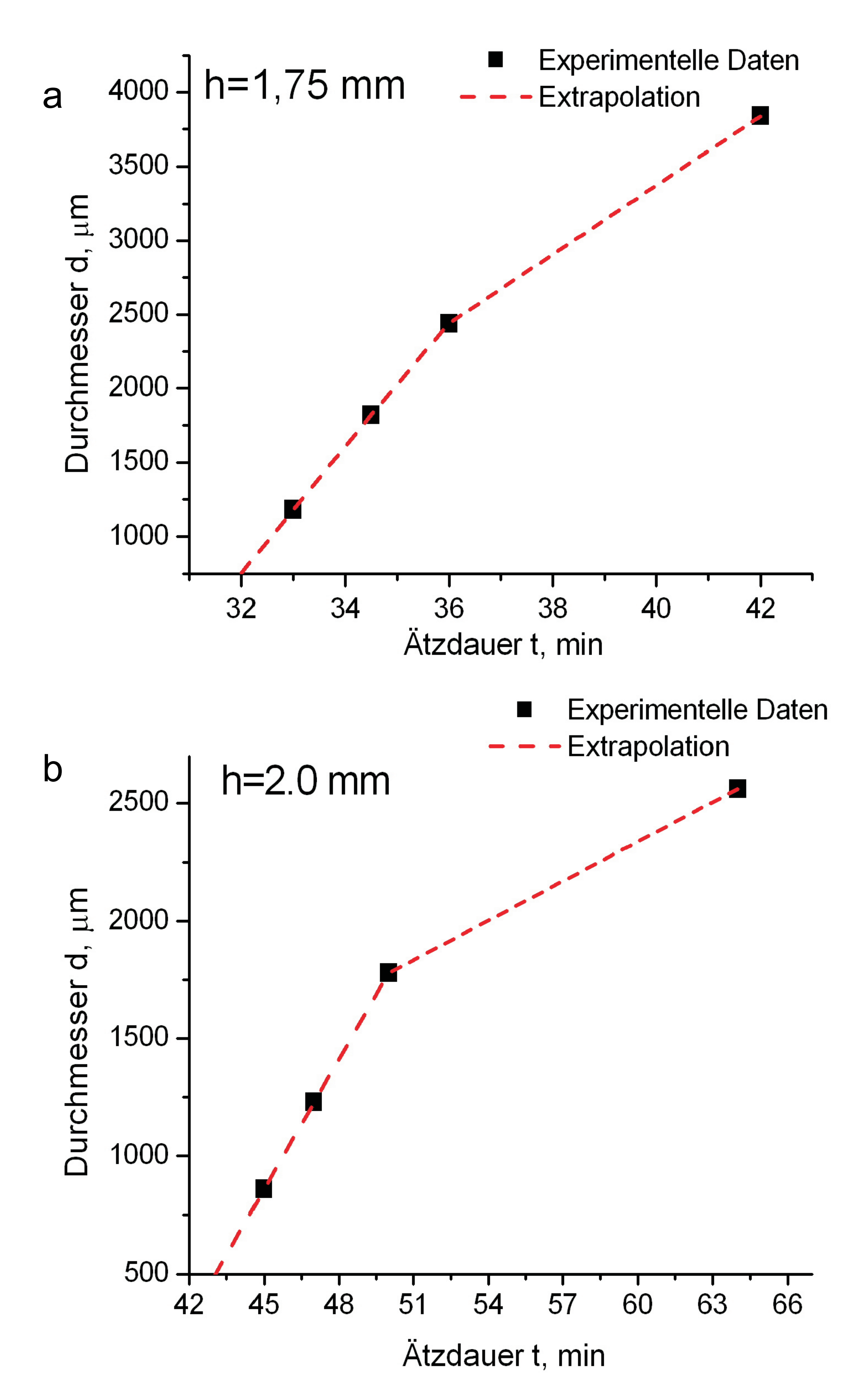


Abbildung 2.7: Abhängigkeit des Durchmessers vom durchgeätzten Resist von der Ätzdauer für h=1.75 mm (a) und h=2 mm (b) (Flüsse: 30 sccm O_2, 0.3 sccm SF_6)

System	F_s	$\alpha(T)$	T/K	$m_{a,O}$/kg	ρ_{poly}/(kg/m^3)	μ_{poly}/(kg/mol)
O-Poly	46 (24)	$2.18 \cdot 10^{-5}$	324	$2.657 \cdot 10^{-26}$	1430	0.382

Tabelle 2.1: Kenngrößen für das System Sauerstoff-Polymer. Quellen: F_s aus [66], α aus [65], $m_{a,Gp}$ aus [37], ρ_{poly}, μ_{poly} aus [66].

der Messpunkte auf die Zeit $t_{d=0}$ konnte schließlich die erreichte Ätzrate sehr genau bestimmt werden. $t_{d=0}$ ist die Zeit, nach der der Resist im Punkt höchster Ätzrate (die Ätzrate ist im Profil des Teilchenstrahls nicht konstant, sie ist in der Mitte des Strahls am höchsten) den Resist eben durchätzt. Da die Dicke des Photeresists H bekannt war (2.1 μm), ließ sich die Ätzrate einfach berechnen:

$$\varepsilon = \frac{H}{t_{d=0}} \ . \tag{2.1}$$

Durch diese Methode konnte die Ungenauigkeit des Messgerätes DEKTAK II über große Messflächen eliminiert werden.

Setzt man alle notwendigen Werte ein, so erhält man die Abhängigkeit der Ätzrate vom Abstand (Abb. 2.8). Wie in der Abbildung zu sehen ist, wurde die maximale Ätzrate bei einem Abstand von 1.5 mm erreicht. Bei diesem Abstand wurde die maximale Ätzrate im Photoresist von 73.5 nm/min. mit 30 sccm O_2 und 0.3 sccm SF_6 erreicht. Die Ätzrate ohne Beimischung von SF_6 bei gleichem Fluss von Sauerstoff lag bei 8 nm/min. Die Berechnung erfolgte für ein System, in dem als 'atomare Einheit' ein Monomer $C_{22}H_{10}N_2O_5$ des Polyimids Kapton eingesetzt wurde.

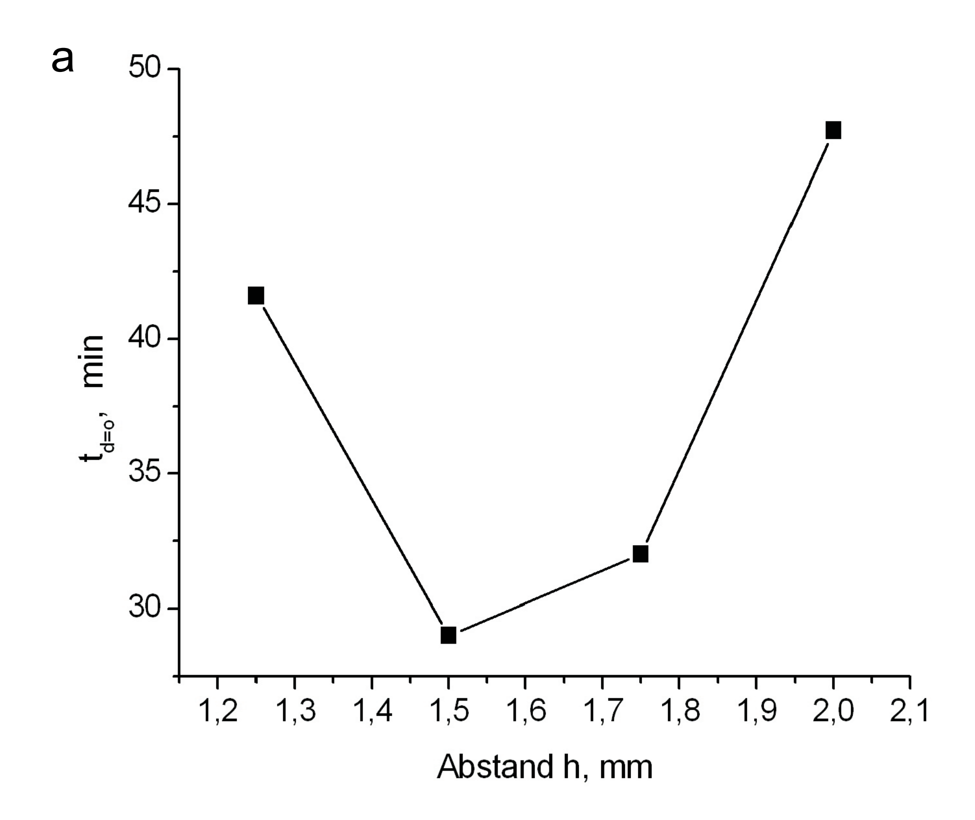
Um eine Abschätzung der Sauerstoff-Atomdichten in der Gasphase am Ort des Substrates zu ermitteln, musste man einige Berechnungen wie folgt durchführen. Für die Berechnungen mussten allerdings Messungen mit Polyimidsubstraten herangezogen werden, da ein vollständiger Satz von Materialdaten in der Literatur nur für dieses Substrat zu finden war (vgl. Tabelle 2.1). Es konnte nur der Wert für das reine Sauerstoffgas anhand der verfügbaren Literaturdaten ermittelt werden [65].

Bei der Wechselwirkung zwischen dem atomaren Sauerstoff und dem Monomer des Polyimids Kapton finden folgende chemische Reaktionen statt [66]:

$$C_{22}H_{10}N_2O_5 + 46O \ \rightarrow \ 22CO_2 + 5H_2O + 2NO \tag{2.2}$$

$$C_{22}H_{10}N_2O_5 + 24O \rightarrow 22CO + 5H_2O + 2NO \ . \tag{2.3}$$

Produkte dieser Oxidation sind CO_2, CO, H_2O und NO. Die genaue Rate von CO und CO_2 ist bisher nicht bekannt. Gleichungen (2.2) und (2.3) weisen darauf hin, dass 46 bzw. 24 Sauerstoffatome benötigt werden, um ein Monomer des Polyimids herauszulösen.



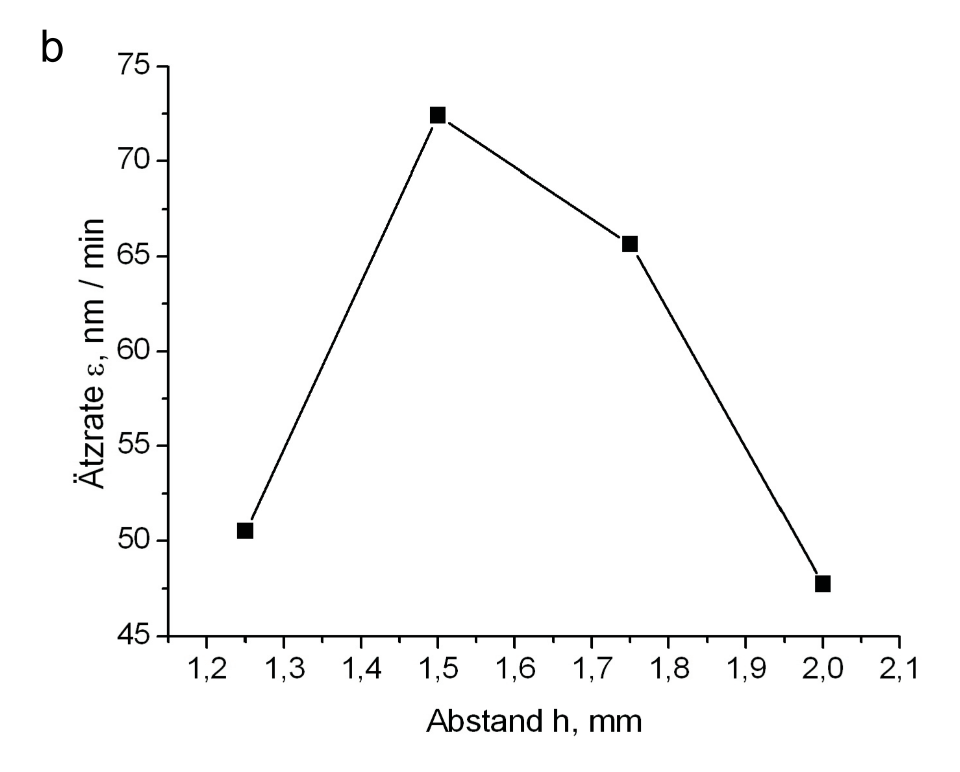


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der minimalen Zeit $t_{d=0}$ (a) und der Ätzrate ϵ (b) vom Abstand h (Flusse: 30 sccm O_2 und 0.3 sccm SF_6)

Die Wandstromdichte Φ_O der Radikale (Sauerstoffatome) ist gegeben durch

$$\Phi_O = \frac{n_O \cdot < v_O >}{4} \quad , \tag{2.4}$$

mit n_O der Radikaldichte und $< v_O >$ der mittleren thermischen Geschwindigkeit, die sich zu

$$< v_O > = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m_{a,O}}} \tag{2.5}$$

berechnet [67]. Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante von $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, T die Temperatur und $m_{a,O}$ die atomare Masse der betrachteten Teilchen. Die Rate δ der pro Flächeneinheit abgetragenen Festkörperatome ist bestimmt durch

$$\delta = \frac{\alpha}{F_s} \cdot \Phi_O \quad . \tag{2.6}$$

In diese Gleichung geht die Ätzwahrscheinlichkeit α und der von der Stöchiometrie der Reaktion abhängige Faktor F_s (in diesem Fall 46 bzw. 24) der zur Herauslösung eines Festkörperatoms nötigen reaktiven Teilchen ein. Die in den Experimenten maximal erreichten Strömungsgeschwindigkeiten in den Austrittsröhren waren ca. 4 m/s. Am Ort des Substrates sind sie wesentlich geringer, bis hin zum Stillstand, da sich die Strömung dort staut. Daher kann die Strömungsgeschwindigkeit gegenüber der mittleren thermischen Geschwindigkeit der Atome von > 600 m/s vernachlässigt werden. Also kann für diese Berechnungen das fließende Gas am Substrat wie ein ruhendes Gasvolumen mit entsprechender Konzentration reaktiver Teilchen behandelt werden.

Das pro Zeit $\triangle$t abgetragene Volumen $\triangle$V wird bestimmt durch

$$\frac{\triangle V}{\triangle t} = \frac{N_{poly} \cdot \triangle V_a}{\triangle t} \quad , \tag{2.7}$$

mit N_{poly} der Anzahl der Polymeratomen, die sich im Volumen $\triangle$V befinden und dem Volumen $\triangle V_a$, das ein Atom beansprucht. In Anbetracht, dass

$$\frac{N_{poly}}{\triangle t} = \delta \cdot \triangle A \ , \tag{2.8}$$

wo $\triangle A$ Fläche der Polymerschicht ist, wird die Gleichung (2.7) mit Hilfe der Gleichung (2.6) folgendermaßen umgeschrieben:

$$\frac{\triangle V}{\triangle t} = \frac{\alpha}{F_s} \cdot \Phi_O \cdot \triangle A \cdot \triangle V_a \, . \tag{2.9}$$

Durch Einsetzen der folgenden Gleichungen

$$\begin{aligned} \triangle V &= N_{poly} \cdot \triangle V_a \\ N_{poly} &= \frac{m_{poly}}{\mu_{poly}} \cdot N_A \ , \end{aligned} \tag{2.10}$$

lässt sich das von einem Atom im Festkörper beanspruchte Volumen $\triangle V_a$ aus der Dichte ρ_{poly} und der molaren Masse μ_{poly} errechnen zu

$$V_a = \frac{\mu_{poly}}{\rho_{poly} \cdot N_A} \quad , \tag{2.11}$$

mit N_A der Avogadrozahl von $6.02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.

Anderseits wird das pro Zeit $\triangle$t abgetragene Volumen $\triangle$V auch bestimmt durch

$$\frac{\triangle V}{\triangle t} = \frac{\triangle A \cdot \triangle h}{\triangle t} \quad , \tag{2.12}$$

mit $\triangle h$ der Dicke der Polymerschicht. Vergleicht man die Gleichungen (2.9) und (2.12), kann die gesuchte Dichte daher durch Einsetzen aller anderen Gleichungen zu

$$n_O = \frac{4 \cdot \varepsilon \cdot F_s \cdot \rho_{poly} \cdot N_A}{\alpha \cdot \mu_{poly}} \cdot \sqrt{\frac{\pi m_{a,O}}{8 k_B T}} \tag{2.13}$$

bestimmt werden.

Die Gleichung (2.13) stimmt mit der Gleichung überein, die Schwarzenbach, Derouard und Sadeghi in ihrer Arbeit hergeleitet haben [68].

Setzt man die für Sauerstoff-Ätzen vom Polymer relevanten Werte aus Tabelle 2.1 ein, so erhält man aus der gemessenen, maximalen Ätzrate $\varepsilon = \triangle h / \triangle t = 8$ nm/min die Sauerstoff-Atomdichte $n_O = 3,87 \cdot 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ($F_s = 46$) am Substrat. Das entspricht einem Partialdruck von 0.12 mbar, berechnet mit der idealen Gasgleichung $p = nkT$, davon ausgehend, dass Substrat und umgebende Gasphase im thermischen Gleichgewicht sind.

Für den Fall dass $F_s = 24$ entspricht, erhält man $n_O = 2,02 \cdot 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$, was einem Partialdruck von 0.06 mbar entspricht.

2.5 Berechnung des Dissoziationsgrades

Als Dissoziationsgrad wird hier das Verhältnis von Partialdruck atomarer Spezies zum Gesamtdruck definiert, da andere Größen, insbesondere Fragmente des SF_6, hier experimentell nicht zugänglich sind. Da der Partialdruck des atomaren Sauerstoffs im vorigen Abschnitt berechnet wurde, ist es notwendig, den Druck am Ort des Polymersubstrates zu bestimmen. In Abbildung 2.9 wird ein strömendes Gas in Richtung Substrat schematisch dargestellt. Dieses Gas kann als fluides Kontinuum angesehen werden, da die charakteristische Knudsenzahl K_n das hierfür maßgebliche Kriterium

$$K_n = \frac{\bar{l}}{D} < 0.01 \tag{2.14}$$

erfüllt [74]. Hier ist $\bar{l}$ die mittlere freie Weglänge, im Experiment jeweils 18 μm, D eine typische Strukturgröße, hier der Durchmesser der Röhre von 2.8 mm. Da selbst bei den

hohen zum Polymerätzen notwendigen Flüssen die Machzahl $M = v/c$ (Strömungsgeschwindigkeit durch Schallgeschwindigkeit des Gases) einen Wert von 0.3 nicht überschreitet, ist das Fluid in guter Näherung als inkompressibel zu betrachten [75]. Die Berechnung kann also analog zu dem in der Literatur als rotationssymmetrische, ebene Staupunktströmung bekannten Problem erfolgen, bei dem zusätzlich Reibungsfreiheit vorausgesetzt wird. [76, 77].

Aus der Bernoulli-Gleichung

$$\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} = const \ . \tag{2.15}$$

kann geschlossen werden, dass bei einer stationären Strömung für ein inkompressibles Fluid mit Vernachlässigung der Potentialänderung im Schwerefeld der Erde der Druck seine maximalen Werte in den Punkten bekommt, wo die Fliessgeschwindigkeit verschwindet. Diese Stelle ist der Punkt auf der angeströmten Fläche im Zentrum der Strömung, sogenannter (kritischer) Staupunkt. Wenn v_a und p_a die Strömungsgeschwindigkeit und Druck am Auslass der Röhre sind, wird die Gleichung (2.15) für den

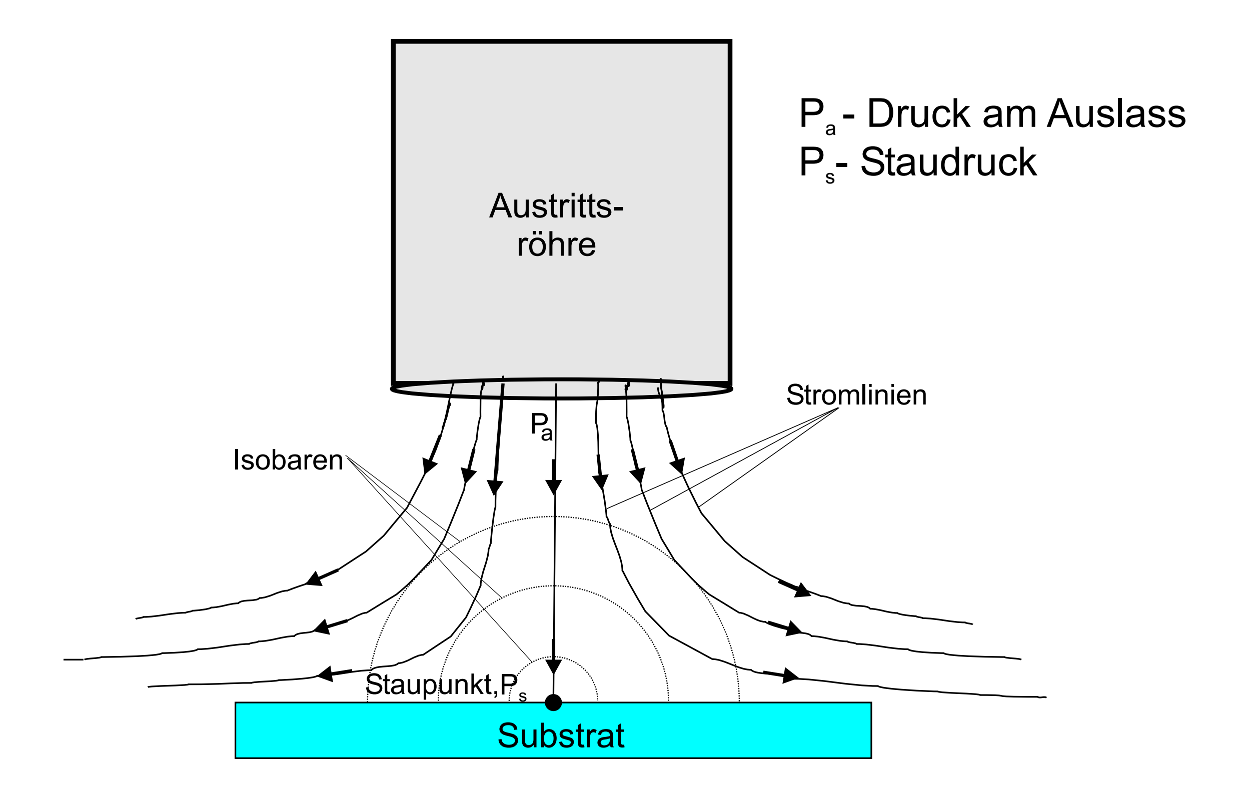


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des strömenden Gases aus der Austrittsröhre zum Substrat

Staupunkt berechnet zu:

$$p_s = p_a + \frac{\rho v_a^2}{2} \ . \tag{2.16}$$

Setzt man für die Massendichte $\rho = mp/kT$ aus der idealen Gasgleichung ein (mit m der Masse des Gasmoleküls), erhält man für den Staudruck:

$$p_s = p_a \cdot \left(1 + \frac{mv_a^2}{2k_BT}\right) \ . \tag{2.17}$$

Er ist also gegeben durch den Druck am Auslass der Röhre multipliziert mit einem Korrekturfaktor. Dieser besitzt für das Experiment ($v_a \approx 4\,\mathrm{m/s}$) den Wert 1.001. Das Ergebnis bestätigt im Nachhinein die Voraussetzung der geringen Kompression des Gases durch die Stauung. Für die Berechnung der Zahlenwerte wurden die Materialkonstanten der Trägergase im Verhältnis zur Mischung herangezogen, in der Annahme, dass der Dissoziationsgrad klein ist, so dass das gasdynamische Verhalten im wesentlichen durch die nicht dissoziierten Spezies bestimmt ist. So wird auch im Folgenden verfahren.

Diese Gasströmung kann als laminare viskose Strömung betrachtet werden, da die Reynoldszahl R_e hierfür das Kriterium

$$R_e = \frac{\rho v d}{\eta} < 100 \tag{2.18}$$

erfüllt [74]. Hier ist η die dynamische Viskosität des Fluids.

Der Druck am Staupunkt p_a lässt sich durch das Hagen-Poiseuillesche Gesetz bestimmen. Bei einer laminaren Strömung durch eine zylindrische Röhre gilt für den Druckabfall durch Wandreibung nach [67, 74] folgende Gleichung:

$$q_{pV} = \frac{\pi}{256\eta} \cdot \frac{D^4}{L} \cdot (p_e^2 - p_a^2) \ . \tag{2.19}$$

Hier ist q_{pV} die pV-Stromstärke, die sich aus der Volumenstromstärke multipliziert mit dem mittleren Druck ergibt, D der Durchmesser der Röhre, L deren Länge, p_e der Druck am Einlass und p_a der am Auslass.

Der Druck am Einlass der Transportröhre p_e wurde mittels eines Baratron (MKS 626) gemessen. Die Werte für die nur sehr schwach temperatur- und druckabhängige dynamische Viskosität η von Sauerstoff wurden aus [74] bzw. [67] entnommen. Durch Einsetzen der Werte in Gleichung (2.19) und weiter in (2.17) kann der Staudruck errechnet und durch Vergleich mit den Partialdrücken der atomaren Spezies der Dissoziationsgrad bestimmt werden. Diese Schlussfolgerungen sind nur richtig, wenn sich die Gastemperatur zwischen Einlass und Substrat wenig ändert. Das ist aufgrund der geringen zu verrichtenden Kompressionsarbeit und des schnellen Transportes durch die Röhre plausibel, es wurden aber keine Messungen diesbezüglich gemacht. Die Annahme der geringen Rekombination wird am Ende des Kapitels 4 überprüft. Werte und Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt.

Gas	η/μPa·s	P_e/mbar	P_s/mbar	Dissoziationsgrad
O_2	20.2	3.9	2.93	4.1%

Tabelle 2.2: Dynamische Viskosität des jeweiligen Prozessgases, Messwerte für den Druck vor der Austrittsröhre und daraus berechneter Staudruck und Dissoziationsgrad

Die erzielten Ergebnisse sind nur eine grobe Abschätzung, da sie mit vielen Näherungen und Unsicherheiten berechnet wurden. Aber die Werte, trotz dieser Näherungen, zeigen jedoch eine gute Plausibilität mit Literaturdaten . So fand Voigt [16] in seiner Arbeit einen Dissoziationsgrad des Sauerstoffs von 9,3%. Park und Economou [78] berechnen in einem Modell mit vergleichbaren Randbedingungen für Druck, und Dimensionen eine Dissoziation von Sauerstoff von ca. 20% im Bereich der Anregung. Der Gasfluss wurde um den Faktor 10 aber größer. Auch in experimentellen Arbeiten wurden Dissoziationsgrade des Sauerstoffs von 10% gemessen [79].

2.6 Diskussion

Es konnte eine Methode entwickelt werden, mit deren Hilfe durch einfache Messung von Druck, Temperatur und Ätzrate ein Wert des Dissoziationsgrades im Plasma in Höhe von 4.1% berechnet werden konnte. Die Plasmaparameter (die Gasflüsse und der Abstand zwischen der Austrittsröhre und dem Substrat) wurden direkt über die Messung der Ätzrate optimiert, eine Verfahrensweise, die der Titration in der Chemie entspricht [80]. Daraus ergaben sich die optimalen Flüsse in Höhe von 30 sccm für den Sauerstoff und von 0.3 sccm für SF_6. Der optimale Abstand zwischen der Austrittsröhre und dem Substrat, bei dem die maximale Ätzrate von 74 nm/min erzielt wurde, entsprach einer Höhe von 1.5 mm. Zur Interpretation der Daten sind die Annahmen eingeflossen, dass nur die jeweiligen atomaren Spezies ätzen und Sekundäreffekte, verursacht von Plasma-UV-Strahlung oder Beschuss mit geladenen Partikeln, vernachlässigt werden können. Auch wurde davon ausgegangen, dass Verluste durch Rekombination der Radikale in den Experimenten nicht auftreten.

Kapitel 3

Mehrzahl der plasmaerzeugten Teilchen

In vorigen Kapiteln wurden die Ergebnisse ermittelt, in denen hauptsächlich die atomaren Teilchen des jeweiligen Gases (O_2 und SF_6) bei den Ätzvorgängen große Rolle spielten. Allerdings werden in einem Plasma viele Arten von Teilchen generiert. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Fragestellung, welche davon unter experimentellen Bedingungen für das Ätzen von Polymeren verantwortlich sind.

3.1 Sauerstoffplasma

Das Sauerstoffplasma besteht neben Elektronen und positiven Sauerstoffionen aus mehreren Spezies. Die wichtigsten werden im Folgenden dargestellt.

Im Mikrowellenplasma befindet sich in hoher Konzentration atomarer Sauerstoff, ein sogenanntes Diradikal, das zwei Valenzelektronen besitzt, die nicht in Form von Elektronenpaaren zusammengefasst sind. Die ungebundenen Elektronen verleihen dem atomaren Sauerstoff sein hohes Reaktionsvermögen als optimierende Spezies. Dieses Verhalten macht man sich in der Plasmatechnologie zunutze, um störende Oberflächenbedeckungen zu oxidieren und sie damit leichter entfernbar zu machen.

3.1.1 Erzeugung des atomaren Sauerstoffs

Verantwortlich für die Erzeugung und den Abbau des atomaren Sauerstoffs sind Stoßreaktionen sowohl der Elektronen mit den schweren Teilchen im Plasma, als auch der schweren Teilchen untereinander, wobei die schweren Teilchen im elektronischen Grundzustand, in angeregten Zuständen oder in ionisierter Form vorliegen können. Dies führt im Fall von Sauerstoffplasmen zu einer großen Vielfalt unterschiedlicher Teilchensorten, die einen Einfluss auf die Chemie in Sauerstoffplasmen haben.

Reaktion	Ratenkoeffizient, $cm^{-3}s^{-1}$
$e + O_2 \rightarrow 2O + e$	$k_1 = 4.2 \cdot 10^{-9} exp\left(-\frac{5.6}{T_e}\right)$
$e + O_2 \rightarrow O + O^* + e$	$k_2 = 5.0 \cdot 10^{-8} exp\left(-\frac{8.4}{T_e}\right)$
$O^* + O_2 \rightarrow O + O_2$	$k_3 = 7.0 \cdot 10^{-12} exp\left(-\frac{67}{T_g}\right)$
$e + O_2^+ \rightarrow 2O$	$k_4 = \left(\frac{5.2 \cdot 10^{-9}}{T_e}\right)$
$O^* + O \rightarrow 2O$	$k_5 = 8.0 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 3.1: Die häufigsten Gasphasenreaktionen zur Erzeugung des atomaren Sauerstoffs nach [107]. T_g-Temperatur der neutralen Teilchen in K. (Einheiten: $[T_e]$=eV bzw. V)

In der Tabelle 3.1 sind die häufigsten Reaktionen zur Erzeugung des atomaren Sauerstoffs, wie sie in [101] zu finden sind, angegeben.

Neben der Erzeugung existiert auch der Abbau des atomaren Sauerstoffs. In der Tabelle 3.2 sind solche Reaktionen zum Abbau des atomaren Sauerstoffs dargestellt.

Wie aus diesen Tabellen zu sehen ist, wird der Sauerstoff auch im metastabilen Zustand produziert. Die Teilchen in diesem angeregten Zustand können nur dann einen Einfluss haben, wenn ihre Lebensdauer größer als die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen ist. Solche Zustände werden durch O^* gekennzeichnet und später beschrieben. Reaktionen, an denen Elektronen beteiligt sind, weisen eine starke Abhängigkeit von der Elektronentemperatur T_e auf, da die Elektronen beim Stoß eine Mindestenergie E_a aufbringen müssen, um die Reaktion zu initiieren. Diese Temperaturabhängigkeit ist proportional zu $exp\,(-E_a/T_e)$.

Reaktion	Ratenkoeffizient, $cm^{-3}s^{-1}$
$e + O \rightarrow O^+ + 2e$	$k_6 = 9.0 \cdot 10^{-9} \cdot T_e^{0.7} exp\left(-\frac{13.6}{T_e}\right)$
$e + O \rightarrow O^* + e$	$k_7 = 4.2 \cdot 10^{-9} \cdot exp\left(-\frac{2.25}{T_e}\right)$
$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$k_8 = 5.0 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 3.2: Die Gasphasenreaktionen zum Abbau des atomaren Sauerstoffs [101]. (Einheiten: $[T_e]$=eV bzw. V)

3.1.2 Oberflächereaktionen

Neben Reaktionen, die in der Gasphase des Plasmas stattfinden, gibt es auch eine Reihe von Reaktionen an den Oberflächen. Im Rahmen der Betrachtung der Chemie des atomaren Sauerstoffs nehmen diese Reaktionen an den Gefäßwänden der Entladung

eine exponierte Stelle ein, da sie einen der Hauptverlustmechanismen dieser Spezies darstellen. Dabei sind zwei mögliche Reaktionsarten zu betrachten.

Zum einem können die Teilchen auf der Oberfläche rekombinieren, d.h. im Falle des atomaren Sauerstoffs formt das Teilchen mit einem zweiten Teilchen der gleichen Spezies ein Molekül, welches entweder an der Oberfläche haften bleibt oder ins Plasma desorbiert.

Zum anderen können Teilchen an der Oberfläche adsorbiert werden. Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass die Teilchen über die Wand thermische Energie aufnehmen und desorbieren. Für den Fall, dass die Teilchen eine chemische Bindung mit der Oberfläche eingehen, spricht man von Chemisorption. Chemisorbierte Teilchen weisen eine wesentlich längere Verweildauer auf der Oberfläche auf als adsorbierte Teilchen. In der Literatur ist häufig von 'sticking' die Rede. Damit ist gemeint, dass das Teilchen dauerhaft an der Wand haften bleibt. Einige Autoren [102] sprechen wiederum von einem Oberflächenrekombinationskoeffizienten, der beschreiben soll, wieviel atomarer Sauerstoff an der Oberfläche rekombiniert. Im Folgenden sollen die Mechanismen, die zur Oberflächenrekombination führen, näher erörtert werden. Im Gegensatz zu den Gasphasenprozessen, die durch einen Zweierstoß beschrieben werden können, sind Oberflächenreaktionen in ihrer Beschreibung wesentlich komplexer.

Die zur Rekombination an einer Oberfläche führenden Prozesse können in zwei Gruppen unterteilt werden. Bei Prozessen vom *Langmuir-Rideal*-Typ kollidiert zunächst ein Rekombinationspartner mit der Oberfläche und adsorbiert dort. (Ob Chemi- oder Physisorption wird zur Definition des Vorganges nicht festgelegt.) Ein anderes Teilchen stößt direkt aus der Gasphase mit dem adsorbierten, was zur Rekombination und anschließenden Desorption des gebildeten Moleküls führt [103, 104]. Beim *Langmuir-Hinshelwood*-Prozess adsorbieren beide Rekombinationspartner in unmittelbarer Nachbarschaft oder die Annäherung erfolgt durch Oberflächendiffusion [105, 106]. Ein Atom kann durch Oberflächensprünge zu einem Atom gelangen, das chemisorbiert ist. Alternativ kann es wieder desorbieren, wenn seine thermische Energie größer E_d (Desorptionsenergie) ist. Zusammen mit E_D, der Schwellenenergie für Oberflächensprünge, der Sprungfrequenz für Oberflächensprünge ν_D und der Desorptionsfrequenz ν_d ergibt sich für die mittlere Diffusionsreichweite X_D auf einer Oberfläche folgender Ausdruck:

$$X_D = (a/2) \left(\frac{\nu_D}{\nu_d}\right)^{1/2} exp\left(\frac{E_D}{4R_gT}\right). \tag{3.1}$$

Dieser Ausdruck verdeutlicht, dass die Oberflächenrekombination stark von der Temperatur der Oberfläche abhängig ist. Ein weiterer Einfluss auf die Rekombination atomaren Sauerstoffs ist die Morphologie der Oberfläche. Rauhe Oberflächen weisen mehr Bindungsmöglichkeiten für die Chemisorption von Atomen auf, was die Rekombinationsrate stark erhöhen kann. Da Informationen über diese Oberflächeneigenschaft dem Experimentator oft fehlen, sind Angaben über den Rekombinationsfaktor γ, wie sie in

der Literatur zu finden sind, nur bedingt aussagefähig. Zudem ändert sich der Oberflächenzustand während des Plasmabetriebes, so dass γ über Größenordnungen variieren kann.

3.1.3 Metastabiler Sauerstoff

Nach [107] entsteht Metastabiler Sauerstoff O*, wenn durch Elektronenstöße molekularer Sauerstoff dissoziativ oder atomarer Sauerstoff aus dem Grundzustand angeregt wird. Das besondere dieses Anregungsschemas ist, dass die Anregungszustände nicht durch spontane Emission von Strahlung in einen energetisch tiefer liegenden Zustand relaxieren können. Dies liegt daran, dass für optische Dipolübergänge quantenmechanische Auswahlregeln gelten. Bei metastabilen Zuständen gibt es nur Übergänge in tiefere Energiezustände, die nicht diesen Regeln gehorchen. Solche Übergänge werden verbotene Übergänge genannt. Die Lebensdauer eines metastabilen Teilchens ist nur durch die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen mit anderen Teilchen begrenzt, bei denen die Anregungsenergie abgegeben werden kann.

Bei Stößen mit anderen Teilchen kann ein metastabiles Teilchen die gespeicherte Anregungsenergie übertragen und somit chemische Reaktionen initiieren. Metastabile Spezies spielen daher in Plasmen eine wichtige Rolle, da sie Energie speichern und verzögert in chemische Reaktionskanäle umlenken können. In Sauerstoffplasmen gibt es neben den angeführten O*, die sich bevorzugt im atomaren $O(^1D)$-Zustand befinden, auch angeregte Sauerstoffmoleküle in den Zuständen $O_2(a^1A)$ oder $O_2(b^1\sum)$. Die Anregungsenergien für metastabile Moleküle liegen allerdings bei etwa 4.5 eV (2.25 eV bei O*).

3.1.4 Negative Sauerstoffionen

Sauerstoff ist ein elektronegatives Gas, dass heißt, es besteht eine gewisse Affinität zur Bildung negativer Ionen O^- durch das Attachment eines Elektrons an ein Sauerstoffatom. Diese negativen Ionen haben einen starken Einfluss auf die Reaktionskinetik des atomaren Sauerstoffs, da die in Tabelle 3.2 aufgeführte Reaktion mit dem Ratenkoeffizienten k_8 einen sehr effektiven Mechanismus darstellt, um atomaren Sauerstoff im Plasma abzubauen.

Tabelle 3.3 zeigt die beiden wichtigsten Reaktionen, die zur Bildung negativer Sauerstoffionen beitragen. Wie bei allen in dieser Arbeit angegebene Ratenkoeffizient stellt der Ausdruck für k_{10} einen Fit an experimentell ermittelte Daten dar. Für sehr kleine T_e sind allerdings signifikante Abweichungen vom tatsächlichen Ratenkoeffizienten zu erwarten, da der Exponent mit $T_e < 0.5$ eV annimmt [107].

Es gibt einen Transport negativer Sauerstoffionen durch Diffusion. Da aber die Ionen negativ geladen sind, findet eine Kopplung der Ionen an die anderen elektrisch

Reaktion	Ratenkoeffizient, cm$^{-3}s^{-1}$
$e + O_2 \rightarrow O^+ + O^- + e$	$k_9 = 7.1 \cdot 10^{-11} \sqrt{T_e}\, exp\left(-\frac{17}{T_e}\right)$
$e + O_2 \rightarrow O^- + O$	$k_{10} = 6.6 \cdot 10^{-11}\, exp\left(\frac{2.91}{T_e} - \frac{12.6}{T_e^2} + \frac{6.92}{T_e^3}\right)$

Tabelle 3.3: Die häufigsten Reaktionen, bei denen negative Sauerstoffatomen produziert werden [107]. (Einheiten: $[T_e]$=eV bzw. V)

geladenen Komponenten des Plasmas statt. Dies führt zu Verhältnissen, die denen bei der ambipolaren Diffusion gleichen. Bei der ambipolaren Diffusion sind die Elektronen mit den positiv geladenen Ionen über die elektrostatischen Felder gekoppelt, so dass die sehr viel beweglicheren Elektronen von den trägen Ionen gebremst und die Ionen durch die Elektronen beschleunigt werden.

Rechnungen von Kouznetsov [108] im Fall stark elektronegativer Plasmen haben ergeben, dass sich diese Plasmen räumlich in zwei Bereiche einteilen lassen. Im Zentrum der Entladung befindet sich ein elektronegativer Bereich signifikanter O$^-$-Dichte, der von einem elektropositiven Bereich umgeben ist, in dem $n_{0^-} = 0$ ist. Somit wird der Fluss negativer Ionen auf die Wände der Entladungskammer unterdrückt.

3.1.5 Transportmechanismen des atomaren Sauerstoffs

Es existieren zwei Transportmechanismen von atomarem Sauerstoff. Zum einen gibt es den Transport durch äußere Effekte, wie die Saugwirkung der Vakuumpumpe, die Teilchen aus dem System entfernt, oder das Einströmen des Arbeitsgases, das eine Quelle neuer Teilchen für das System darstellt. Zum anderen der Transport durch innere Ursachen wie Teilchendichtegradienten im Volumen, die zur Diffusion von Teilchen führen. Die Diffusion soll im folgenden näher betrachtet werden.

Das erste Fick´sche Gesetz (Gl (3.2)) beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Teilchenstrom j_{diff} durch eine Fläche und dem Dichtegradienten ∇n_O.

$$j_{diff} = -D_O \cdot \nabla n_O \ . \tag{3.2}$$

Der Proportionalitätsfaktor D_O bezeichnet die Diffusionskonstante, welche von der Temperatur des Gases und der Teilchendichte im Gas abhängig ist.

Bei Plasmen mit niedrigem Dissoziationsgrad kann man sich die Diffusion der Sauerstoffatome als stochastische Bewegung entlang eines Konzentrationsgradienten vorstellen, die durch Stöße mit den Sauerstoffmolekülen des Arbeitsgases gestört wird. Stellt man die Sauerstoffatome und -moleküle durch “harte Kugeln” dar, lässt sich die

Diffusionskonstante nach [109] wie folgt formulieren:

$$D_O = \frac{k_B\, T_g}{6\,\pi\,\eta\, r_O} = \frac{3}{8}\frac{1}{n_O r_O^2}\sqrt{\frac{k_B T_g}{2\pi m_{a,O}}}. \tag{3.3}$$

Dabei steht n_O für die Teilchendichte des Gases, r_O für den Radius der beteiligten Gasteilchen und $\mathrm{m_{a,O}}$ für die reduzierte Masse eines diffundierenden Teilchens, hier atomarer Sauerstoff, und eines Teilchen des Gases, in dem es diffundiert, in diesem Fall molekularer Sauerstoff.

Das zweite Fick´sche Gesetz beschreibt die zeitliche und räumliche Abhängigkeit des Teilchenstroms:

$$\frac{\partial n_O}{\partial t} = \nabla(D_O \nabla n_O) = 0. \tag{3.4}$$

Da in diesem Fall der Teilchenstrom stationär ist, wird in der Gleichung (3.4) der Term $\frac{\partial n_O}{\partial t} = 0$.

Die Gleichung (3.4) kann man mit der Methode der Variablentrennung gelöst werden unter der Annahme, dass die Teilchen so diffundieren, dass

$$n_O = n_O^0(x, y, z, t)\, exp\,(-\nu_m t)\ , \tag{3.5}$$

wobei n_O^0 die Anfangsdichte der Sauerstoffatome und ν_m die Stoßfrequenz ist .

Diese Gleichung lautet in Zylinderkoordinaten unter Berücksichtigung der Randbedingungen, dass die Dichte der Sauerstoffatome und ihre Ortsableitungen an den Rändern gleich 0 sind [34]:

$$\frac{d^2 n_O}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{dn_O}{d\rho} + \frac{n_O}{D_O \nu_m} = 0 \tag{3.6}$$

und hat die Lösungen

$$n_O = n_O^0\, exp\,(-\nu_m t)\, J_0\left(\rho\sqrt{\frac{\nu_m}{D_O}}\right)\ , \tag{3.7}$$

wobei $J_0\left(\rho\sqrt{\frac{\nu_m}{D_O}}\right)$ die zylindrische Bessel-Funktion der nullten Ordnung ist.

Damit n_O am Rand der Röhre ρ=R Null wird (R ist der Radius der Röhre), muss gelten:

$$R\sqrt{\frac{\nu_m}{D_O}} = 2.405\ , \tag{3.8}$$

woraus die Stoßfrequenz ν_m bestimmt werden kann.

Wenn man die Diffusinoslänge Λ folgendermaßen definiert [107]:

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \frac{\nu_m}{D_O}\ , \tag{3.9}$$

dann kann für ein zylinderförmiges Plasmagefäß der Länge L mit dem Radius R die Diffusionslänge Λ nach [78] berechnet werden,

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2.405}{R}\right)^2 \quad . \tag{3.10}$$

Anschaulich kann man sich die Größen folgendermaßen vorstellen: Wenn durch eine Störung lokal ein Dichtegradient entsteht, versucht das System durch Diffusion diese Störung auszugleichen. Dabei fällt die lokale Dichteüberhöhung in einer Exponentialfunktion mit der charakteristischen Abfallszeit ab. Die Diffusionslänge Λ ist ein Maß für den räumlichen Abfall eines Dichtenprofils.

3.2 Identifikation von den ätzenden Teilchen

3.2.1 Ionen

Die ätzratensteigernde Wirkung von Ionen ist seit langem bekannt und wird z.B. in RIE-Ätzanlagen (*Reactive Ion Etching*) genutzt [1, 81]. In den einige 100 V hohen Schichtspannungen (auch sog. "selbst-Bias-Spannung" des Substrats) der bei niedrigem Druck brennenden, niederfrequenten RIE-Entladungen können die Ionen hohe Energien aufnehmen, um durch direkten Energieeintrag Substratbindungen aufzubrechen, oder die Desorption der Produkte der Ätzreaktion durch Absputtern zu fördern. Aufgrund dieser Mechanismen werden Ätzeffizienzen der Ionen erzielt, die um $10^4 - 10^5$ über denen des thermischen Ätzens liegen [81, 82].

Die Bedingungen der Mikrowellenentladung begünstigen aber durch den höheren Druck und die kleinere Schichtspannung von typisch einigen 10 V die Wirkung der Neutralteilchen auf das Substrat [30]. In der Arbeit [16] wurde die Lebensdauer der neutralen Atome von mehr als 16 ms bei einer Gesamtteilchendichte von 10^{15} cm^{-3} errechnet. Typische Plasmadichten sind um einen Faktor $10^{-3} - 10^{-4}$ kleiner als die Dichten von Neutralteilchen und besitzen Werte im Bereich von $10^{11} - 10^{12}$ cm^{-3} [83, 84]. Selbst wenn man von noch geringeren Plasmadichten um $5 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} ausgeht, die experimentell bei niedrigeren Drücken als den hier herrschenden gefunden wurden [85, 86], erhält man durch die extrem hohen Ratenkoeffizienten der Volumenrekombination geladener Teilchen von $10^{-8} - 10^{-7}$cm^{3}s^{-1} Lebensdauern von höchstens 2 ms. Dabei wurden nur die Rekombinationsprozesse der Elektronen mit positiven Ionen und der positiven mit negativen Ionen berücksichtigt [83, 85]. Bedingt durch weitere mögliche Rekombinationskanäle und durch Wandverluste sollten die tatsächlichen Lebensdauern noch darunter liegen.

Alle obenbeschriebene Überlegungen bestätigen, dass das für die Ätzrate maßgebliche Produkt aus Teilchendichte, Ätzeffizienz und Verlustfaktor im Experiment für Ionen trotz der hohen Effizienz sehr viel kleiner ist als für die reaktiven Neutralteilchen. Die

hier gemachte, eher vorsichtige Abschätzung bestätigte sich durch einen einfachen Versuch [16]: Es wurden zwei kleine Elektroden aus Aluminiumfolie in die Transportröhre eingesetzt, so dass sie und die Zuleitungen eng an der Wand anlagen und die Strömung kaum beeinflussten. Mit diesem Aufbau wurden die Ätzraten mit +150 V und −150 V angelegter Spannung sowie ohne Elektroden mehrfach gemessen. Es konnten im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abweichungen festgestellt werden, womit der Einfluss von positiven und negativen Ionen auf die Ätzrate hier sicher auszuschließen ist.

3.2.2 Plasmastrahlung

In einem Plasma wird neben Dissoziationsprodukten der Gase auch eine sehr intensive elektromagnetische Strahlung erzeugt, was durch ein starkes Leuchten sichtbar wird. Diese Strahlung besitzt einen sehr großen Spektralbereich: vom Infraroten, entstehend aus Rotations- und Vibrationsübergängen der Moleküle, bis zum harten UV aus elektronischen Übergängen der Atome oder Ionen [30]. Die positive Wirkung der Strahlung kann genutzt werden, indem das Substrat im Afterglow nahe dem Plasma positioniert wird, wo es der Strahlung in hohem Maße ausgesetzt ist. Dadurch kann z.B. das Polymer durch die Strahlung einer Sauerstoffentladung geätzt werden. In einem solchen Aufbau werden hohe Ätzraten auch ohne Beimischung von Fluor erzielt, da der kurzwellige, hochenergetische Anteil der Strahlung dessen bindungsbrechende Aufgabe übernehmen kann. Diese Methoden gehen allerdings auch einher mit einer Substraterwärmung und zumindest leichter Ionenbestrahlung [72, 87].

Durch den in Kapitel 2 geschilderten experimentellen Aufbau, bei dem die Downstream-Leitung im Durchmesser von 19.5 mm auf 2.8 mm reduziert wird und der Austritt dieser Röhre mehr als 5 cm vom Plasma entfernt ist, wird ein Großteil der Plasmastrahlung ausgeblendet. Es kann daher angenommen werden, dass sie hier keinen Einfluss auf die Ätzraten hat.

Diese Vermutung konnte Voigt [16] durch ein Experiment bestätigen, in dem verschiedene Verluströhren aus Pyrex-Glas zwischen Plasmakammer und Austrittsröhre gesetzt wurden. Hier wurden jedoch die Längen der Röhren verändert, in der Weise, dass bis zu einer Länge von 230 mm das Substrat in der direkten Sichtlinie des Plasmas lag und bei darüber liegenden Längen ein bzw. zwei Knicke in die Röhre eingefügt wurden. Im Falle der geknickten Röhren konnte der Einfluss direkter Plasmastrahlung ausgeschlossen werden. Die Gesamtlänge wurde aus dem arithmetischen Mittel der Länge entlang des inneren und des äußeren Umfangs bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen zeigten, dass im Rahmen der Messtoleranzen keine systematische Abweichung der Messpunkte von der jeweiligen Fitgeraden festgestellt wurden. Der Verlauf der Messpunkte wurde sehr gut von einer einfach exponentiellen Gesetzmäßigkeit wiedergegeben. Ein Einfluss der Knicke war nicht messbar. Somit konnte gefolgert werden, dass die elek-

tromagnetische Plasmastrahlung in den mit NANOJET durchgeführten Experimenten keinen Einfluss auf die Polymerätzrate hatte.

3.2.3 Langlebige Sauerstoffteilchen

In den vorigen Abschnitten wurden alle mögliche Arten der Teilchen des Sauerstoffplasma, sowie ihre Erzeugung und Abbau, präsentiert. Aber viele Teilchen davon existieren nur sehr kurze Zeit, da ihre Lebensdauern zu klein sind. Hier werden nur langlebige Teilchen beschrieben, weil nur sie das Substrat erreichen können.

In vielen Publikationen werden als die langlebigen molekularen Bestandteile des O_2/SF_6-Plasmas zum Polymerätzen Ozon, welches im Downstream durch Rekombination atomaren Sauerstoffs mit molekularem entsteht, das im Plasma gebildete, metastabile $O_2(a^1\Delta)$ und das Trägergas O_2 im Grundzustand [88] genannt. Diese Aussage kann dadurch erklärt werden, dass erheblich niedrigere Stoßquerschnitte zur Anregung anderer metastabiler Zustände des O_2 [89] vorhanden sind. Ferner kommen durch die SF_6-Beimischung F_2, SO_2F_2 und SF_6 selbst hinzu. Die weiteren gebildeten Moleküle können wegen ihrer sehr geringen Konzentrationen im Vorhinein ausgeschlossen werden [63, 90].

Metastabiler Sauerstoff $O_2(a^1\Delta)$ wurde in einer Mikrowellenentladung bei 3.5 mbar in 8-fach höherer Konzentration erzeugt als atomarer [88]. Da für ihn darüberhinaus ein kleinerer Wandverlustkoeffizient gemessen wurde, ist auch unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit eine hohe Konzentration am Substrat zu erwarten. Dennoch kann nach den Ergebnissen von Cook und Benson [91] eine Bedeutung des metastabilen Sauerstoffs für den Ätzprozess ausgeschlossen werden. Ihre Dichtenmessungen zeigten keinerlei Konsumierung von $O_2(a^1\Delta)$ bei einsetzendem Ätzvorgang. Obwohl sie nur reinen Sauerstoff verwendet haben, ist dennoch von einer fluorunterstützten Ätzung auszugehen: Dort wurde im Vakuumaufbau fluorhaltiges Teflon eingesetzt, von dem bekannt ist, dass es unter Einwirkung der Ätzgase Fluor freisetzt [92]. Daher sind die Resultate auf ein fluorhaltiges Trägergas übertragbar.

Die kleine Effizienz von Ozon gegenüber Polymeren wurde auch gemessen. Veränderungen von mit Ozon behandelten Substraten können z.T. erst nach Tagen festgestellt werden [93]. Daher werden auch durch Verwendung eines Druckes bis zu einer Atmosphäre und zusätzlicher starker Erwärmung des Substrates auf über 200° C nur Ätzraten in Photolacken von unter 10 nm/s erreicht [94].

Die Rolle des molekularen Sauerstoffs wurden schon früher untersucht [16]: Es wurde neben der Austrittsröhre des Downstream-Plasmas eine zweite Röhre mit gleichem Durchmesser von 2.8 mm angebracht, durch die der molekulare Sauerstoff dosiert wurde. Der Strahl wurde unter einem Winkel von ca. 30° zum Substrat geleitet. Die Strahlen konnten sich in der Umgebung des Staupunktes durch Diffusion homogen durchmi-

schen, was nahezu rotationssymmetrische Ätzstellen zeigten.

Die durchgeführten Nanojet-Experimente haben gezeigt, dass im Falle des fluorarmen Regime die Ätzrate gesunken war. Die zusätzliche Beimischung des molekularen Sauerstoffs führte nur zu einer Verdünnung des Ätzgases. Im fluorreichen Regime lag schon einsetzende Passivierung vor, die durch die Verdünnung mittels O_2 zunächst gemindert wird. Es ergab sich ein Maximum; ab dort sinkte die Ätzrate wieder mit stärkerer Verdünnung. Hätte molekularer Sauerstoff bei Präsenz von atomarem Sauerstoff und Fluor eine ähnlich aktive Ätzwirkung wie atomarer, müsste die maximale Ätzrate in der Kurve höher sein als die bei optimalen Bedingungen ohne Zusatz-O_2 erhaltene. Da aber trotz des Mehrangebots an Fluor die Rate in diesem Punkt weit darunter blieb, war nur der vorgeschlagene Mechanismus möglich, und die Wirkung des molekularen Sauerstoff beschränkt sich hier auf die Gasverdünnung. Dies ist plausibel, da schon die metastabilen Sauerstoffmoleküle, die mit einer um ca. 1 eV [88] höheren Energie reaktiver sein sollten, vom Ätzprozess ausgenommen wurden.

Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass nur die atomaren Teilchen im Grundzustand die Ätzreaktionen von Polymer auslösen können. Der Einfluss anderer Spezies ist zu vernachlässigen. Als untersuchte Radikale werden hier der atomare Sauerstoff und das atomare Fluor gemäß in der Einleitung gemachter Definition genannt. Die gemachten Aussagen gelten nur für besondere experimentelle Bedingungen, in denen die Downstreamröhre als eine Art Filter wirkte, der die Mehrzahl der sonstigen plasmaerzeugten reaktiven Teilchen “aussortierte”.

3.3 Wechselwirkung atomarer Spezies mit Polymeren

Der Ätzmechanismus von Polymeren mittels Sauerstoffatomen ist seit langem bekannt [65, 72, 95]. Die Details der ablaufenden Reaktionen und die Art der Zwischenprodukte hängen von der genauen Polymerstruktur ab. So sollen hier am Beispiel des Polyimids Kapton nur einige grundsätzliche Mechanismen erörtert werden, die für den Großteil der Polymere und insbesondere für den in dieser Arbeit ebenfalls eingesetzten Photolack AZ 1518 gelten, und anhand derer die beobachteten Phänomene erklärt werden können.

Um die Kinetik des Ätzens von Polymeren besser zu verstehen, wird dieser Ätzmechanismus als erstes im Sauerstoff-Plasma untersucht. Die Beimischung von einem fluorhaltigen Gas (in diesem Fall SF_6) in das Sauerstoff-Plasma erhöht wesentlich die Ätzrate.

3.3.1 Polymerätzen in reinem Sauerstoff-Plasma

Das Polymerätzen mittels reinen Sauerstoff-Plasmen ähnelt der thermischen Oxidation [96]. Die Anwesenheit chemisch aktiver Teilchen im Plasma beschleunigt jedoch einige Reaktionsschritte, die ratenbestimmend sind [60]. Bei dem thermischen Oxidieren des Polymers wird die $C-H$-Bindung gebrochen. Dadurch entsteht das chemisch aktive Zentrum des Polymers. Das Sauerstoffmolekül kann an diese Stelle gelangen, um Peroxidradikal zu bilden [96]. Dieses Peroxidradikal abstrahiert später ein weiteres Wasserstoffatom des Polymers, um Hydroperoxid zu bilden [97]. Beim weiteren Verlauf der Reaktion werden Peroxide oder Carbonyle zerlegt und ein weiteres Wasserstoffatom abgelöst.

Mittels thermischen Oxidierens findet die Bildung von Ausgangsradikalen und die Zerlegung von Hydroperoxiden und anderen oxidierten Substanzen, die flüchtige Fragmente bilden, statt. Diese Prozesse verlaufen sehr langsam [60]. So haben Lerner und Wydeven [98] die höchste Ätzrate des Kaptons von 11nm/Stunde in einem Afterglow RF-Sauerstoff-Plasma bei 2 sccm O_2 erreicht. Die Ätzprodukte wurden mittels einer Produktmassenbilanz untersucht. Die Untersuchung zeigte, dass Wasserstoff in Wasser umgewandelt wurde. Die Kohlenstoff-Bilanz zeigte, dass eine Hälfte von Kohlenstoff in CO_2 und die andere Hälfte in CO umgewandelt wurde [60]. Andere Untersuchungen mittels Massenspektroskopie zeigten, dass keine Spezies mit atomarer Masse größer als 44 (CO_2) entdeckt wurden [69].

In seiner Arbeit zeigte Hartney [60], dass das Oxidieren der Oberfläche der wichtigste Schritt beim Polymerätzen mittels reinem Sauerstoff-Plasma ist. Die Sauerstoffatome stellten sich als die wichtigsten reaktiven Teilchen heraus.

3.3.2 Rolle der Beimischung von SF_6 beim Polymerätzen

Über die mikroskopischen Mechanismen, die zum rein chemischen Ätzen von Polymeren mittels Sauerstoff/Fluor-Gemischen führen, sind in der Literatur weit weniger Informationen zu finden, als z.B. über das Silizium-Ätzen.

Zu Beginn des Ätzvorgangs reagiert atomares Fluor mit einem Wasserstoffatom des Polymers zu flüchtigem HF und schafft so eine freie Bindungsstelle [60, 70, 72]. An diese Stelle kann atomarer Sauerstoff gelangen und eine $C=O$ Doppelbindung bilden. Dadurch wird der aromatische Ring des Polymers an der Stelle aufgetrennt und ein weiterer freier Bindungsplatz entsteht. Durch die lokal frei werdende Reaktionswärme können weitere Bindungen aufgetrennt und das Polymer weiter oxidiert werden [69, 99].

Beim stationären Ätzvorgang äußert sich diese reaktionsbeschleunigende Wirkung des atomaren Fluors in einer Verringerung der Aktivierungsenergie gegenüber einem reinen Sauerstoffgas [60, 72]. Dies liegt für Kapton bei 0.13 eV bis 0.29 eV. Daher ist zur Aufrechterhaltung hoher Raten die Einwirkung eines F/O-Gemisches nötig.

Gesättigte Gruppen von Polymeren reagieren mittels ratenbestimmendem Abstrahieren des Wasserstoffs [65]. Das Fluor ist effizienter in der Reaktion gegenüber Sauerstoff, weil die F-H Bindung um 35 kcal/mol stärker ist als die $O-H$ Bindung [100]. Die aktiven radikalen Zentren (ARZ), die durch das Wasserstoffabstrahieren entstehen, können sich mit chemisch aktiven Spezies wie Fluor oder Sauerstoff in Verbindung setzen. Es besteht ein prinzipieller Unterschied zwischen Flour und Sauerstoff: Reaktion der ARZ mit Fluor führt zur Gründung gesättigter Plätze, die zu keiner weiteren Entwicklung der Reaktion führen. Das Eindringen des Sauerstoffs in diese Stelle führt zur Bildung einer neuen Art des Oberflächen-ARZ. Dieses Zentrum wird die zukünftige Entwicklung der Reaktion bis zur Formierung flüchtiger Produkte gewährleisten. Deswegen ist das reine Fluor-Plasma für das spontane Ätzen nicht effektiv [62].

Im Falle der ungesättigten Strukturen müssen die $C=C$ Doppelbindungen gesättigt werden, bevor sie mit atomarem Sauerstoff wechselwirken, was zur Zerlegung der Hauptkette des Polymers führt. Diese Sättigung kann effektiver mit Fluoraddition erfolgen, weil es thermodynamisch effizienter als mit Sauerstoffatomen ist. Die Sättigung mittels Fluoratomen führt zur Formierung der ARZ, die später mit Sauerstoff wechselwirken.

In Abbildung 3.1 wird ein phänomänologisches Schema des Ätzens von Polymer mittels Fluor- und Sauerstoffatomen dargestellt. Die erste Linie (R_1) zeigt das Ätzen von Polymer mittels nur Sauerstoffatomen. Wie schon oben beschrieben wurde, wird ein ARZ nach der Attacke von Sauertoffatomen gebildet. Später wird dieses ARZ weiter mittels Sauerstoff attackiert. Beim weiteren Verlauf der Reaktion werden die Hauptprodukte wie flüchtige Karbonyle (CO) und Wasser gebildet [60, 66]. Die Anwesenheit von Fluor beschleunigt den Ätzprozess, weil zu Beginn die ARZ´s sich effektiver mit Flour entwickeln. Dies könnte sich mit der Aussage decken, dass die Bildung der ARZ´s ratenbestimmend ist [62]. Eine Spektralanalyse des Plasmas zeigte, dass die Reaktionwahrscheinlichkeit des Fluors mit Polymer wesentlich größer ist als die des Sauerstoffs. Darüberhinaus führt die kleinste Zugabe von Fluor zur wesentlichen Steigerung der Ätzrate.

Nach der ersten Fluorierung des Polymers können verschiedene Reaktionen auftreten. Wenn die Sauerstoffkonzentration noch sehr hoch ist, können flüchtige Verbindungen CO, CO_2, COF_2 NO und NO_2 Produkte der Reaktion sein (R_2). Die genaue Zusammensetzung ist jedoch nicht bekannt. Eine weitere Zunahme der Fluorkonzentration erhöht die Warscheinnlichkeit der Reaktion (R_3), die zur Passivierung von Polymer führt. Es werden dann die freien Bindungsplätze ebenfalls von Fluor eingenommen und es entstehen stabile CF und CF_2-Bindungen, die eine Weiterreaktion des Polymers mit Sauerstoff verhindern, was daher nicht zur Bildung von flüchtigen Produkten führt [71, 99].

Setzt man aber eine Gleichverteilung der Produkte CO_2 und CO sowie NO_2 und

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Ätzreaktion mittels atomaren Sauerstoffs und Fluors. (Quellen: [62, 66])

NO voraus, so berechnet sich die Anzahl der aus der Gasphase benötigten O-Atome zur Umsetzung eines Monomers $C_{22}H_{10}N_2O_5$ zu 46 [66]. Die Effektivität eines thermischen O-Atoms wurde zu $0.12 \cdot 10^{-27}\mathrm{cm}^3$ pro abgetragenem Polyimidatom gemessen [65]. Mit der Dichte von $1.43\,\mathrm{g/cm}^3$ [66] erhält man daher für den Fluss der zur Reaktion eines Monomers Polyimid benötigten Sauerstoffatome ca. $3.70 \cdot 10^7$. Da hierfür 46 O-Atome reagieren müssen, ist die Reaktionswahrscheinlichkeit eines Atoms bei reiner Sauerstoffbehandlung des Substrats und Raumtemperatur $1.24 \cdot 10^{-6}$. Aus diesem sehr geringen Wert zeigt sich die Notwendigkeit, die Reaktivität des atomaren Sauerstoffs durch Beimengung von fluorhaltigen Gasen zu erhöhen.

3.4 Diskussion

In diesem Kapitel wurden alle wichtigen plasmaerzeugten Teilchensorten präsentiert. Es wurde festgestellt, dass sich der atomare Sauerstoff in einem SF_6/O_2 -Plasma in hoher Konzentration befindet. Die Hauptreaktionen zur Erzeugung und zum Abbau des atomaren Sauerstoffs sind in den Tabellen zusammengefasst.

Neben dem atomaren Sauerstoff werden in einem SF_6/O_2 -Plasma weitere Spezies erzeugt. Dazu gehören die Ionen, Ozon, molekularer und metastabiler Sauerstoff $O_2(a^1\triangle)$. Weiterhin werden durch die SF_6-Beimischung F_2, SOF_2 u.s.w. erzeugt. Mittels der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente konnte gezeigt werden, dass nur die atomaren Teilchen im Grundzustand die Ätzreaktionen von Polymer auslösen können. Der Einfluss anderer Spezies ist zu vernachlässigen.

Als nächstes wurden die chemischen Mechanismen zum Polymerätzen mittels eines SF_6/O_2-Plasmas zusammengefasst. Zuerst wurde der Mechanismus des Polymerätzens in reinem Sauerstoffplasma (30 sccm O_2) beschrieben. Die durchgeführten Experimente ergaben eine sehr niedrige Ätzrate ($\sim$ 8 nm/min). Um den Reaktionsvorgang zu beschleunigen war eine SF_6-Beimischung notwendig. Die reaktionsbeschleunigende Wirkung des atomaren Fluors äußert sich in einer Verringerung der Oberflächenaktivierungsenergie gegenüber reinem Sauerstoff. Die aus der Literatur entnommene Spektralanalyse des Plasmas zeigte, dass die Reaktionswahrscheinlichkeit des Fluors mit Polymer wesentlich größer ist als die des Sauerstoffs. Darüber hinaus führt schon die Zugabe von Fluor (0.3 sccm SF_6) zur wesentlichen Steigerung der Ätzrate ($\sim$ 74 nm/min.). Die oben genannten Aussagen stimmen mit den im Kapitel 2 durchgeführten Experimenten, die zur Optimierung der Plasmaquelle dienten, überein.

Kapitel 4

Verlustprozesse der atomaren Teilchen

In diesem Kapitel geht es um die möglichen Verlustprozesse der atomaren Neutralteilchen F und O, unter der aus der Literatur entnommenen und im Verlauf der Arbeit noch genauer zu untersuchenden Annahme, dass diese für die effektiven Ätzraten der betrachteten Substrate hauptverantwortlich sind. Hier werden auch die Mechanismen sowohl der Wandrekombination als auch der Volumenrekombination dargestellt.

4.1 Volumenrekombination

Im Volumen geschieht die Rekombination durch Teilchenstöße. Diese Teilchen gehen für den Ätzprozess verloren, wenn sie mit einem Stoßpartner eine stabile Verbindung eingehen. Das kann mit relevanten Raten durch 2- oder 3-Körperrekombination geschehen. 2-Körperrekombination ist zwar aufgrund der quantenmechanischen Energieunschärferelation erlaubt, hat aber extrem kleine Stoßquerschnitte und kann hier vernachlässigt werden [30, 34].

Im zum Ätzen von Polymeren verwendeten Sauerstoff-Plasma ist die Konzentration von SF_6 und seinen Produkten sehr gering, sodass das Gas im Downstreambereich im Wesentlichen aus O_2 und O besteht. Diese Behauptung stimmt mit den Literaturangaben überein. Bei Verwendung eines O_2/SF_6-Plasmas treten, neben den Bestandteilen des Prozessgases und deren abgespaltenen Atomen, die Moleküle SO_2F_2, SOF_4, SOF_2, SF_4, SO, SF_2, SO_2, SF_5 und SF_3 als Produkte des Plasmas in relevanten Dichten auf [90]. Von diesen Produkten weisen nur SOF_2, SF_4, SF_2, SF_5 und SF_3 hohe Ratenkoeffizienten für Abbaureaktionen von atomarem Fluor auf. Diese Spezies stellen im Falle einer 90%-SF_6-10%-O_2-Mischung nur gerade 7% der Anzahldichte von atomarem Fluor zusammen. Dieser Anteil wird bei höheren Sauerstoffkonzentrationen noch drastisch reduziert [90].

Reaktion	Ratenkoeffizient	rekomb. Atome/cm^{3}s	Veröffentl.
$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$1.32 \cdot 10^{-33}$ cm^6/s	$9.5 \cdot 10^{16}$	[78]
	$6 \cdot 10^{-34}$ cm^6/s	$4.32 \cdot 10^{15}$	[92]
$O + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2.30 \cdot 10^{-33}$ cm^6/s	$6.9 \cdot 10^{15}$	[78]
	$7.4 \cdot 10^{-33}$ cm^6/s	$2.22 \cdot 10^{16}$	[92]
$O + O + O \rightarrow O_2 + O$	$1.50 \cdot 10^{-34}$ cm^6/s	$1.88 \cdot 10^{13}$	[78]

Tabelle 4.1: Rekombinationsreaktionen des Sauerstoffs mit entsprechenden Ratenkoeffizienten aus den jeweils angegebenen Veröffentlichungen. Die Anzahl rekombinierter Atome/(cm^{3}s) wurde mit den experimentellen Daten aus Kapitel 2 errechnet.

In der Tabelle 4.1 sind die häufigsten Reaktionen, die zur Volumenrekombination des atomaren Sauerstoffs führen, mit Ratenkoeffizienten aus der Literatur, aufgelistet.

Die angegebenen rekombinierten Atome in Spalte 3 der Tabelle sind zur Abschätzung der Größenordnung der jeweiligen Reaktion, die unter experimentellen Bedingungen in 1 cm^3 des Gases pro Sekunde stattfindenden Rekombinationsprozesse eingetragen. Hierzu wurden die in Kapitel 2 ermittelten Werte von Gesamtdruck und Dissoziationsgrad angesetzt. Dabei sind Rekombinationsstöße, an denen ein Sauerstoffatom beteiligt ist, 1. Ordnung in n_O, das heißt sie hängen linear vom Partialdruck des atomaren Sauerstoffs ab. Bei zwei involvierten O-Atomen liegt eine 2. Ordnung bzw. n_O^2-Abhängigkeit vor, bis hin zur 3. Ordnung entsprechend einer n_O^3-Abhängigkeit [16].

4.2 Wandverluste

Verlustprozesse, die an einer Gefäßwand stattfinden, bezeichnet man als "heterogene Rekombination". Hier übernehmen die Atome des Gefäßes die Funktion des dritten Stoßpartners, um Energie- und Impulssatz zu erhalten. Dagegen bezeichnet man die inelastische Stöße im Gasvolumen als "homogene Rekombination".

4.2.1 Sorptionsphänomene

Die Sorptionseffekte teilen sich auf in Physisorption, Chemisorption und Desorption. Sorption gehört zu den Exothermreaktion, bei denen die freiwerdende Energie physikalische und chemische Natur hat.

Der Induktionseffekt findet statt, wenn das durch eine Ladungsträgerfluktuation am Ort eines Partners entstehende Dipolmoment ein elektrisches Feld bewirkt, das im zweiten Partner ein weiteres Dipolmoment induziert. Dadurch entsteht eine elektrostatische Anziehungskraft zwischen den beiden Dipolen. Der abstoßende Teil des Potentials resultiert aus dem Pauli-Verbot. Elektronen können als Fermi-Ionen einander nicht beliebig angenähert werden. Ein Orientierungseffekt der Anziehung lässt

sich erzielen, wenn zwei rotierende Moleküle konstante Dipole besitzen. Ein Dispersionseffekt der Anziehung wird durch die Wechselwirkung zweier fluktuierenden Dipole erklärt .

Die Anziehungsenergie der Physosorption kann durch

$$E_{Phys} = \frac{2\mu_0\alpha_0}{r^6} + \frac{2}{3}\frac{\mu_0^4}{k_B T r^6} + \frac{3}{4}\frac{\alpha_0^2 J}{r^6} \tag{4.1}$$

berechnet werden [67]. Hier sind μ_0 das Dipolmoment eines Moleküls, α_0 die Polarisierbarkeit, J das Ionisationspotential und r der Abstand zwischen den Molekülen. Wie aus der Gleichung (4.1) zu sehen ist, ist das Anziehungspotential E_{Phys} proportional zu $1/r^6$.

Ein physisorbiertes Teilchen kann unter der Voraussetzung, dass mit den Festkörperatomen eine chemische Verbindung prinzipiell möglich ist, in den chemisorbierten Zustand übergehen. Hier wird aufgrund der starken Bindung die Charakteristik von Adteilchen und Festkörper am Ort der Reaktion verändert. Der Abstand von Oberfläche zu Adteilchen ist wesentlich geringer als im physisorbierten Fall (Abb. 4.1). Dazu muss im allgemeinen eine Barriere überwunden werden, die sich in einem thermisch getriebenen Prozess als Aktivierungsenergie E_{akt} äußert. Der Ratenkoeffizient k_c genügt der Arrhenius-Gleichung [80]:

$$k_c = A \cdot e^{-E_{akt}/k_B T} \quad , \tag{4.2}$$

wobei A ein Proportionalitätsfaktor ist, der vom Reaktionssystem abhängt.

Bei der Chemisorption wird die Anziehungsenergie E_{Chem} durch die Entstehung einer kovalenten- oder einer Ionenbindung verursacht. Die Abstoßung wird durch die Wechselwirkung der Kerne der Moleküle, die sich nähern,realisiert. Die direkt durch Chemisorption entstehenden Wandverluste sind somit in 1. Ordnung von der Teilchendichte abhängig.

So schlagen Henzler und Göpel [110] als Physisorptionspotential ein Lennard-Jones-Potential $E_{pot} = A/r^{12} - B/r^6$ vor, das auch für die Bindungsbildung ungeladener Gasteilchen verwendet wird. Sie gehen damit von der Vorstellung aus, dass der Festkörper als Ansammlung von Einzelatomen anzusehen ist und das Gesamtpotential als lineare Superposition der einzelnen entsteht.

Bei der Physisorption liegt die Wechselwirkungsenergie nicht höher als 10^8 J/kmol, was man nicht über die Wechselwirkungsenergie bei der Chemosorption sagen kann, die von 10^8 bis $4 \cdot 10^8$ J/kmol liegt.

In Abbildung 4.1 wird ein schematischer Potentialverlauf eines mehratomigen Moleküls bei Annäherung an eine Festkörperoberfläche dargestellt. Bei Annäherung gerät das Molekül in die erste Potentialsenke. Es wird über Physisorption gesprochen. Das Molekül mit einer Translationsenergie $k_B T/2$ wird in der Potentialsenke zwischen r_{phys1} und r_{phys2} schwingen.

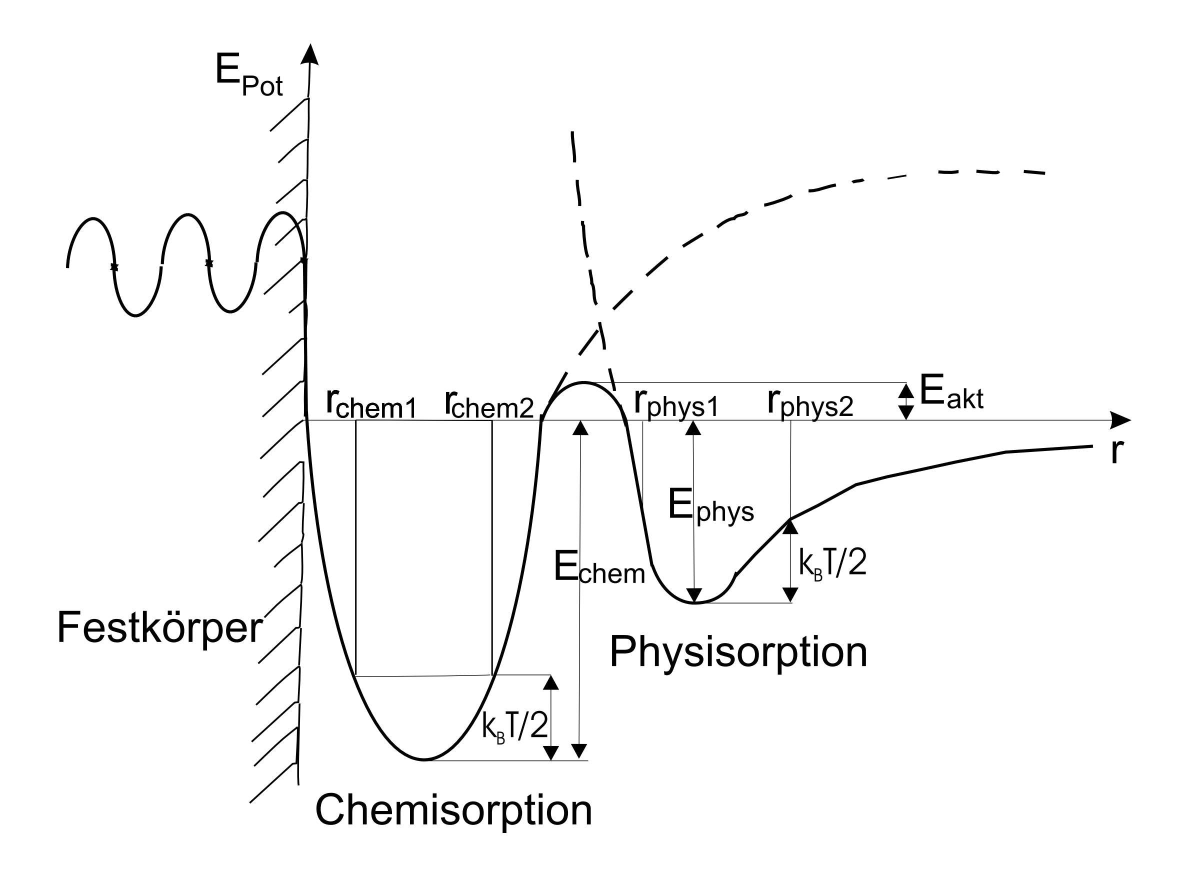


Abbildung 4.1: Schematischer Potentialverlauf eines mehratomigen Moleküls bei Annäherung an eine Festkörperoberfläche [67]

Wenn das Molekül eine Energie E > E_{phys}+E_{akt} besitzt, dann wird das mehratomige Molekül in Atome aufspalten, die chemisch mit der Festkörperoberfläche wechselwirken können. Bei diesem Prozess werden die Atome in die zweite Potentialsenke geraten und zwischen r_{chem1} und r_{chem2} schwingen. Die Barriere von Physi- zu Chemisorption kann hier dadurch entstehen, dass zunächst über Oberflächendiffusion oder über Volumendiffusion durch eine bereits vorhandene, innerte Reaktionsschicht ein freier Bindungsplatz zu finden ist, oder dass eine Bindung im Festkörperverband aufgebrochen werden muss. Das einmal chemisorbierte Teilchen kann auf der Zeitskala der Diffusionsvorgänge von Physisorbaten als immobil angesehen werden.

Der nächste Schritt ist die Adsorption, bei der die chemosorbierten Moleküle in das Kristallgitter eindringen. Desorption findet in der umgekehrten Reihenfolge statt. Moleküle gehen aus dem Festkörper in den chesorbierten Zustand über. Wenn ihre Energien $k_BT/2$ größer als $E_{chem} + E_{akt}$ sind, können sie die Oberfläche verlassen. Für die Entfernung der Moleküle aus der ersten Potentialsenke muss die Bedingung $k_BT/2 > E_{phys}$ erfüllt werden.

Als die kleinste Adsorptionszeit kann man die Schwingungsdauer eines Moleküls in der Potentialsenke annehmen, was τ_0=$10^{-13}\,s^{-1}$ entspricht. Die Adsorptionszeit τ_a wird

durch die Adsorptionswärme bestimmt:

$$\tau_a = \tau_0 \, e^{\,Q_a/RT} \,. \tag{4.3}$$

Hier ist Q_a die Adsorptionswärme.

Die Zeit, die ein Molekül für den Übergang aus einer Potentialsenke in die zweite braucht, nennt man Migrationszeit τ_m. Sie wird durch die Migrationswärme Q_m bestimmt:

$$\tau_m = \tau_0 \, e^{\,Q_m/RT} \,. \tag{4.4}$$

Große Werte von τ_m bedeuten die Lokalisierung der Moleküle, was keiner Wanderung an der Oberfläche entspricht.

4.2.2 Mechanismen der Oberflächenrekombination

Wie schon in Kapitel 3 beschrieben wurde, werden die Rekombinationsprozesse an der Oberfläche in zwei Gruppen unterteilt: Die Prozesse vom *Langmuir-Rideal-Typ* und die vom *Langmuir-Hinshelwood-Prozess.*

Beide Typen von Mechanismen können erster oder zweiter Ordnung in der Teilchendichte der Gasphase sein. Ein Langmuir-Rideal-Prozess erster Ordnung tritt auf, wenn die Oberfläche durch die rekombinationsfähigen Adteilchen gesättigt ist. Die Häufigkeit der Rekombination hängt nur noch von der Teilchenstromdichte zur Oberfläche ab, die mit $n < \upsilon > /4$ linear in der Teilchendichte n ist. Dieses Verhalten ist auch gegeben, wenn der Festkörper selber die rekombinierenden Teilchen in einer Verbindung enthält [111, 112]. Für einen Langmuir-Hinshelwood-Prozess erster Ordnung muss eine hohe Mobilität der Adteilchen vorhanden sein. Wenn die große Anzahl der adsorbierten Teilchen während ihrer Sorptionsdauer durch Oberflächendiffusion auf einen Rekombinationspartner trifft, ist also die Bedeckung dicht genug. Dadurch hängt die Rekombinationsrate über die Adsorptionsstromdichte linear von der Teilchendichte in der Gasphase ab [111, 112]. Zweiter Ordnung nennt man Langmuir-Hinshelwood-Prozesse, wenn diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist. Im Falle einer kleinen Bedeckung der Festkörperoberfläche ist der Bedeckungsgrad θ proportional zum Druck. Der Bedeckungsgrad wird mittels Langmuir-Isothermen definiert [74]:

$$\theta = \frac{p\,C_L}{1 + p\,C_L} \,, \tag{4.5}$$

mit der Langmuir-Konstante

$$C_L = \frac{N_A H_0 \, e^{E_{des}/k_B T}}{\widetilde{n}_{mono} \, \nu_0 \, \sqrt{2\pi R T \mu}} \,. \tag{4.6}$$

Hier ist N_A die Avogadro-Konstante, $\widetilde{n}_{mono}$ die Anzahlflächendichte einer Monolagenbedeckung, ν_0 die Schwingungsfrequenz des Teilchens an der Oberfläche, R die ideale

Gaskonstante und μ die molare Masse des betrachteten Teilchens. Durch die kleineren Raten des Bedeckungsgrads ist auch die Wahrscheinlichkeit sehr klein, auf ein zweites Adteilchen zu treffen. Dadurch wird der Gesamtprozess von n^2 abhängig. Dieses Argument gilt auch für Mechanismen vom Langmuir-Rideal-Typ bei kleiner Bedeckung [113]. Mischordnungen von n und n^2 treten in Druckbereichen auf, in denen die Proportionalität zwischen Druck und Bedeckungsgrad nicht mehr gegeben, aber die Oberfläche noch nicht gesättigt ist. Auch kann die Unabhängigkeit des Sorptions- und des Rekombinationsprozesses von der Oberflächendichte gestört werden, was sich ebenfalls in einer Mischordnung äußert [16].

Damit ein Molekül die potentielle Barriere überwinden kann, braucht es Energie. Da während der Rekombination zahlreiche Energieumwandlungen stattfinden, kann von Molekülen neben der Translationsenergie auch Vibrations- und Rotationsenergie eingebracht werden [114]. Die hohe Vibrationsanregung oder die elektronische Anregung des gebildeten Moleküls sind die Ursachen der frei werdenden Reaktionsenergie.

Die Wahrscheinlichkeit in der Wandrekombination kann eine große Bandbreite umfassen, da es sich um Wechselwirkungspotenziale handelt, die sehr stark von Materialsystem und Temperatur abhängen. Das äußert sich in einem großen Unterschied zwischen den Sorptionspotentialen.

Die häufigste Reaktion im Afterglow, bei der Sauerstoffatome durch den Wandverluste verloren gehen, ist:

$$O + Wand \longrightarrow \frac{1}{2}\, O_2 \; . \tag{4.7}$$

Der Ratenkoeffizient k_{Wand} der Wandverluste wird durch Wandverlustkoeffizient γ und die mittlere thermische Geschwindigkeit $< v >$ bestimmt [88]:

$$k_{Wand} = \frac{< v > \gamma}{2r} \; . \tag{4.8}$$

4.3 Verluste in langen zylindrischen Röhren

Hier soll eine mathematische Beschreibung der Reduzierung der Teilchendichte (Atomdichte) beim Durchgang von längeren zylindrischen Röhren für Prozesse erster und zweiter Ordnung in n hergeleitet werden. Die Prozesse dritter Ordnung werden vernachlässigt, da ihre Raten sehr klein sind [88]. Auch die Mischordnungen (zwischen O und F) werden nicht berücksichtigt.

Der Begriff der langen Röhren wird dabei so definiert, dass ihr Radius klein genug ist, so dass radiale Diffusion durch Wandrekombination erzeugte Konzentrationsgradienten sofort ausgleichen kann und dass axiale Diffusion im Vergleich zur Strömungsgeschwindigkeit v_{st} des Gases vernachlässigt werden kann.

4.3.1 Erste Ordnung

Da die Wandverlustwahrscheinligkeit der reaktiven Teilchen γ an der Al_2O_3-Rohrwand sehr klein ist ($\gamma = 1.8 \cdot 10^{-3}$) [115], nimmt ihre Dichte nur sehr schwach zur Wand ab. Der Teilchensatz kann dann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{\partial\, n_k}{\partial\, t} + \nabla(n_k v_{st} + J_k) = R_k, \quad k = O,\, O_2,\, O_3, \ldots \tag{4.9}$$

Hier sind n_k die Teilchendichte der jeweiligen von den k-Sorten aller Teilchen, J_k der Diffusionsteilchenstrom und R_k ein kinetischer Term.

Durch die Nutzung des ersten Fick´schen Gesetztes

$$J_k = -D_k \nabla\, n_k\,, \tag{4.10}$$

mit D_k dem Diffusionskoeffizient von der k-Sorte der Teilchen, wird die Gleichung (4.9) überschrieben

$$\frac{\partial\, n_k}{\partial\, t} + \nabla(n_k\, v_{st}) - D_k \triangle\, n_k = R_k\,. \tag{4.11}$$

Da es sich um ein stationäres System handelt und die Strömungsgeschwindigkeit unabhängig von der Z-Richtung ist (s.Abb. 4.2), kann die Gleichung (4.11) vereinfacht werden:

$$D_k \frac{\partial^2 n_k}{\partial\, z^2} - v_{st} \frac{\partial\, n_k}{\partial\, z} + R_k = 0\;. \tag{4.12}$$

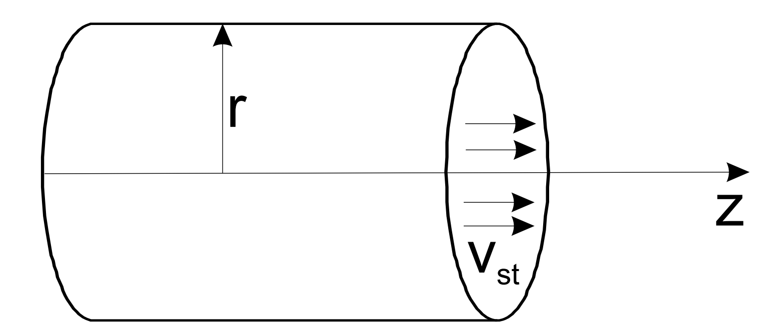


Abbildung 4.2: Röhrenstück mit dem Radius r. Die Strömungsgeschwindigkeit der Teilchen ist v_{st}.

Nimmt man an, dass

$$R_k = K_k n_k\,, \tag{4.13}$$

wo K_k von der axialen Position (von z) unabhängig ist, wird die Gleichung (4.12) einfach gelöst

$$n_k = n_k(z=0) \cdot exp\left(-\frac{v_{st}}{2D_k}(\sqrt{1+4K_kD_k/v_{st}^2}-1)z\right) . \tag{4.14}$$

Da $4K_kD_k/v_{st}^2 \ll 1$ (für $O_2 \sim 10^{-15}$), kann man die Gleichung (4.14) weiter vereinfachen, wenn man die Wurzel in die Taylor´sche Reihe entwickelt:

$$\sqrt{1+4K_kD_k/v_{st}^2} \approx 1 + \frac{4K_kD_k/v_{st}^2}{2} = 1 + 2K_kD_k/v_{st}^2 . \tag{4.15}$$

Nach der Entwicklung (Gl. 4.15) wird die Gleichung (4.14) folgendermaßen geschrieben:

$$n_k = n_k(z=0) \cdot exp\left(-\frac{K_kz}{v_{st}}\right) . \tag{4.16}$$

Der Koeffizient K_k kann durch die Ratenkoeffizienten (erster Ordnung) $k_k^{(1)}$ der chemischen Reaktionen aus der Tabelle 4.1 und den Ratenkoeffizient bei stattfindenden Wandverlusten k_{Wand} bestimmt werden:

$$K_k = k_{Wand} + \sum_k k_k^{(1)} n_{k,1} n_{k,2} , \tag{4.17}$$

wobei $n_{k,1}$ und $n_{k,2}$ die Teilchendichten der Partnern der jeweiligen chemischen Reaktion sind (Tabelle 4.1).

Im Experiment ist die Strömungsgeschwindigkeit durch die Volumenflussrate des Trägergases F_v und den Röhrenradius r bestimmt durch

$$v_{st} = \frac{F_v}{\pi r^2} . \tag{4.18}$$

Nach dem Einsetzen der Gleichungen (4.17) und (4.18) in die Gleichung (4.16) bekommt man

$$n(r, x{=}L) = n(x{=}0) \cdot \exp\left[-\left(\frac{\pi < \upsilon > \gamma L}{2F_V} \cdot r + \frac{\pi L \sum_k k_k^{(1)} \cdot n_{k,1} n_{k,2}}{F_V} \cdot r^2\right)\right] . \tag{4.19}$$

Die durch Wandverluste verursachte Dichteänderung ist also exponentiell vom Radius der Röhre abhängig, die durch Volumenrekombination verursachte quadratisch exponentiell.

4.3.2 Zweite Ordnung

Um die Gleichung für die Prozesse zweiter Ordnung zu lösen, die durch dominierte Wandrekombination verursacht werden, soll der entsprechende Ratenterm in Gleichung (4.9) um die Wahrscheinlichkeit, ein bereits adsorbiertes Atom zu treffen, erweitert werden. Für beide Mechanismen (Langmuir-Rideal und Langmuir-Hishelwood)

ist dies proportional zum Bedeckungsgrad. Nach [74] und Gleichung (4.5) ist der Bedeckungsgrad linear von Druck abhängig und damit proportional zu n ($p = nkT$), was durch einen Faktor B $\cdot$ n berücksichtigt wird. Durch die Eingabe der Ratenkonstanten zweiter Ordnung für die Volumenrekombination $k_k^{(2)}$, ergibt sich als Gleichung [16]:

$$n(r, x{=}L) = \left[\frac{\pi < v > \gamma BL}{2F_V} \cdot r + \frac{\pi L \sum_k k_k^{(2)} n_i}{F_V} \cdot r^2 + \frac{1}{n(x=0)} \right]^{-1} \quad . \tag{4.20}$$

Hier ergibt sich auch eine unterschiedliche r-Abhängigkeit für Wand- und Volumenverluste.

4.4 Diskussion

In diesem Abschnitt wurden die Verlustprozesse der atomaren Teilchen, die im experimentellen Aufbau auftreten können, dargestellt. Es wurden die Verlustmechanismen zusammengefasst, die sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche stattfinden. Die Dichte der im Volumen rekombinierten Spezies wurde errechnet und in Tabelle 4.1 dargestellt. Die zwei Mechanismen der Oberflächenrekombination wurden beschrieben.

Im Weiteren wurde die mathematische Beschreibung der Teilchendichte beim Durchgang durch die lange zylinderförmige Transportröhre fur diesen experimentellen Aufbau beschrieben. Als Ergebnis stellte sich heraus, dass die Verlustprozesse zweiter Ordnung im Experiment nur eine untergeordnete Rolle spielen. Deswegen konnte gefolgert werden, dass die Wandverluste erster Ordnung einen Großteil der Verluste ausmachen. Diese Schlussfolgerung ist eine wichtige Grundlage für die realistische Beschreibung des Transports atomarer Teilchen durch die Transportröhre. Diese Ergebnisse dienen als Grundlage fur die Entwicklung eines Simulationsprogramms, das in Kapitel 8 detailliert beschrieben wird.

Kapitel 5

Übersicht über die Präparationsmethoden

5.1 Stand der Forschung

Um die innere Struktur von Zellen zu untersuchen, kommen licht- und elektronenmikroskopische Verfahren in Betracht. Das Auflösungsvermögen ist dabei durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung begrenzt. Viele zelluläre Strukturen (wie der Golgi-Apparat, Chloroplasten in Pflanzen oder die bei der Nervenkommunikation entscheidenden Vesikel), die kleiner als die Hälfte der Wellenlänge ($\lambda/2$) sind, sind aufgrund ihrer Größe mit sichtbarem Licht nicht mehr abzubilden. Die Elektronenmikroskopie ist durch andere Parameter beschränkt: Mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können dünne Schnitte durch Zellen abgebildet werden, allerdings werden nur zweidimensionale Informationen erhalten. Das Rasterelektronenmikroskop (REM) bildet zwar dreidimensionale Strukturen ab, stellt aber nur die Zelloberfläche, nicht die inneren Strukturen dar.

Es gibt verschiedene Präparationsmethoden für die Zelluntersuchung. Einige davon werden in diesem Kapitel beschrieben.

5.2 Präparationsmethoden

Einer von den Nachteilen der Untersuchung der Zellen mittels Mikroskopieverfahren (REM oder TEM) ist die Entwässerung des biologischen Objektes. Da das Wasser ein wichtiger Bestandteil des biologischen Objektes ist, ist es notwendig nach der Entwässerung die lebensnahe Abbildung zu erzielen, um eine hohe Abbildungsqualität zu gewährleisten. Darüber hinaus ist das Ziel aller Präpatationsmethoden die biologische Struktur zu fixieren und alle funktionellen Abläufe im Inneren zu unterbinden [116]. Nur dann werden die Mikroskopieverfahren erfolgreich.

Normalerweise erfolgt die Entwässerung in einer aufsteigenden Alkohol- bzw. Acetonreihe. Danach, um die Oberflächenspannung zu vermeiden, wird das Objekt mittels Kritischer-Punkt-Trocknung (KPT) bzw. Gefriertrocknung eingetrocknet, was optimale Strukturerhaltung bietet [116].

Bei den Kryopräparationsmethoden wird das Objekt sehr schnell eingefroren. Dadurch wird Wasser durch Sublimieren im Vakuum aus der Probe entfernt [117]. Dadurch bekommt man die Fixierung der ganzen Probe, ohne strukturelle Veränderungen zu erlauben. Das Problem dieser Präparationsmethode besteht darin, dass die Ausbildung von Eiskristallen und zerstörerische Auswirkungen stattfinden. Deswegen soll das Objekt so eingefroren werden, dass man solche Artefakte unterdrücken kann.

Abbildung 5.1 dient als Beispiel, das die unterschiedlichen Informationsmögligkeiten von drei verschiedenen elektronenmikroskopischen Methoden veranschaulicht.

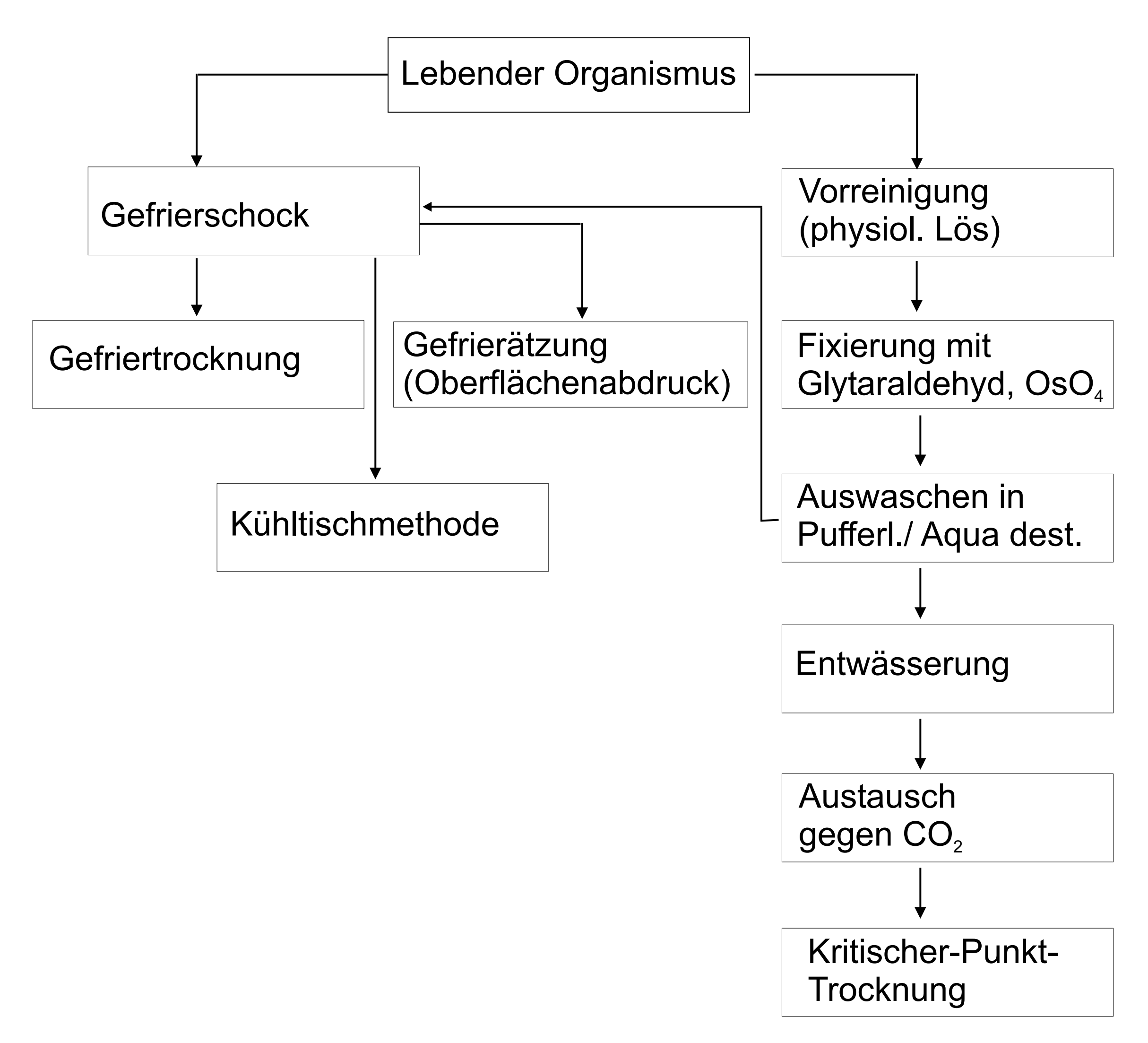


Abbildung 5.1: Präparationsmethoden der wasserhaltigen biologischen Objekte für die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie nach [116].

Gefrierschock und Gefriertrocknung sind als Methoden zu wählen, wenn man chemische Veränderungen vermeiden will [118]. Solche Verfahren werden verwendet, wenn es nicht nur um morphologische, sondern auch um röntgenmikroanalytische Untersuchungen geht. Hier kann auch mittels chemisch fixierten Gewebes der Weg über den Gefrierschock erfolgen. Das gefrorene Objekt kann man dabei direkt auf einen Kühltisch des Rasterelektronenmikroskp (REM) übertragen. Durch hinreichend tiefe Absublimation des Eises gewinnt man ein ausgeprägtes Oberflächenrelief [117]. In der Gefrierätzmethode nach Moor [119], die für das Transmissionselektronenmikroskop entwickelt wurde, wird von der Oberfläche nur eine sehr dünne Eisschicht von 1000 bis 10000 nm absublimiert. Die Abbildung erfolgt über einen in der gleichen Hochvakuumapparatur aufgedampften Oberflächenabdruckfilm. Diese Methode könnte man direkt für das REM nutzen, wenn sich die Auflösung im REM steigern würde.

5.3 Trocknung der biologischen Objekte

5.3.1 Die chemische Fixierung

Die chemische Fixierung [120, 121] von Proben war vor der Einführung der Kryotechniken das Standardverfahren zur Aufbereitung des biologischen Materials für die Abbildung mit dem Rasterelektronenmikroskop. Die Vorteile solcher Art der Fixierung liegen darin, dass die verwendeten Chemikalien sehr stabil sind; die Technik einfach zu bedienen ist und schließlich, die zu untersuchenden Materialien für lange Zeit in den Lösungen bleiben können [122].

Am Anfang werden die Proben mittels Glutaraldehyd fixiert. Dieses vernetzt die Proteine und schützt das Material vor dem Angriff von Osmiumtetroxid, mit dem in einem weiteren Schritt auch fixiert wird. Beim nächsten Schritt wird die Probe mit diesem Element weiter fixiert. Osmiumtetroxid (OsO_4) benutzt man, da es an Doppelbindungen angreift [116].

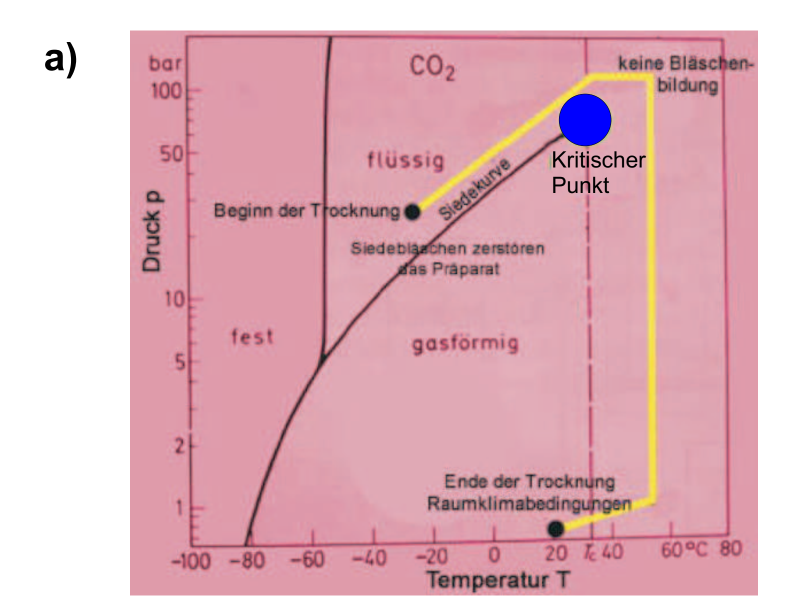
5.3.2 Entwässerung und Lufttrocknung

Die an Luft getrockneten Proben (fixierte oder unfixierte) können nicht nur durch die Oberflächenspannung beschädigt werden, sondern auch durch kleine im Wasser schwimmende Teilchen, die sich an der Oberfläche des trockenden Objektes sammeln. Deswegen ist es sinnvoll, wenn das Wasser in der Probe schrittweise gegen eine Flüssigkeit ausgetauscht (substituiert) wird, die nur eine geringe Oberflächenspannung besitzt und mit dem Wasser mischbar ist. Hier kommen Alkohol, Aceton oder Propylenoxid in Betracht [116]. Die Schritte der Entwässerung hängen sehr stark von der Größe und Resistenz der Probe ab. Nach der vollständigen Entwässerung lässt sich das Objekt

unter konntrollierten Bedingungen trocknen [123].

5.3.3 Kritische-Punkt-Trocknung

Es gibt aber mehrere biologische Objekte, die sehr empfindlich sind und sich mit keinem der obenbeschrieben Verfahren präparieren lassen, ohne Schädigungen zu verursachen. Die kleineren Oberflächenspannungen die durch das Verdunsten von Aceton auftreten,



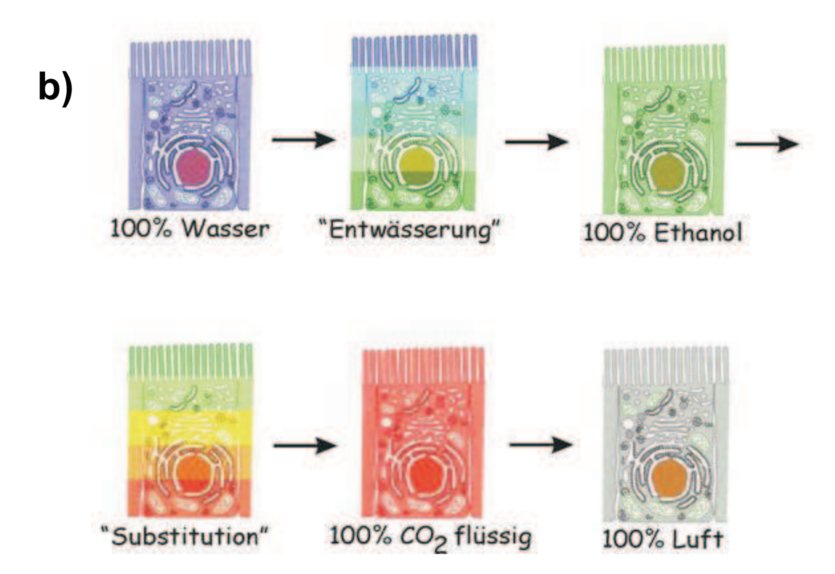


Abbildung 5.2: a) p-T-Zustandsdiagramm für CO_2 mit den Phasengrenzen fest-flüssig, fest-gasförmig (Ende am KP) b) Zusammenstellung des Trocknenverfahrens nach [116].

führen zu kollabierenden Zellwänden [124]. Um dies zu vermeiden, wird Kritische-Punkt-Trocknung eingesetzt [125, 126, 127]. Die Thermodynamik des Prozesses ist in der Abbildung 5.2(a) zu sehen.

Der hohe Gehalt des Wassers in der Probe zwingt zu einer Entwässerung nach der Fixierung. Unter Hochvakuumbedingungen, die für das REM notwendig sind, würde das Wasser verdampfen, was zur Schädigung der Probe führte. Deswegen soll das Wasser durch eine aufsteigende Alkoholreihe substituiert werden. Der Prozess der KPT läuft folgendermaßen: Nach der Fixierung werden die Proben, wie schon oben beschrieben wurde, mittels Alkohol entwässert. Später wird Alkohol in der Druckkammer bei einer Temperatur von 9°C gegen flüssiges CO_2 ausgetauscht [117]. Dieser Schritt wird solange wiederholt, bis kein Aceton mehr im Objekt vorhanden ist. Während der Erhitzung der Kammer (ca. 31 °C und 73.8 bar) erreicht CO_2 den Kritischen Punkt und schlägt von flüssig zu gasförmig um. Dann wird das Gas abgelassen und die Präparate können entnommen werden. Eine Zusammenstellung des Trocknenverfahrens ist in der Abbildung 5.2(b) dargestellt.

5.4 Gefrierschock und Gefriertrocknung

Eine weitere Möglichkeit, Eintrocknungsartefakte auszuschalten, ist, einen Gefrierschock mit anschließender Gefriertrocknung durchzuführen. Die wasserhaltigen und gegebenenfalls mit physiologischer Lösung gereinigten Proben werden durch schockartiges Gefrieren in ihrem natürlichen Zustand fixiert. Anschließend sublimiert das Eis bei tiefer Temperatur im Hochvakuum unter Umgehung der flüssigen Phase. Gegenüber den obenbeschriebenen Verfahren hat die Gefriertrocknung mit und ohne vorherige Fixation den Vorteil, dass keine Schrumpfungen bei der Entwässerung und Trocknung auftreten.

5.4.1 Gefrierschock

Die Technik des Gefrierschocks wird benutzt, wenn das Objekt schnell abgekühlt werden soll, um Schäden durch Eiskristallbildung möglichst klein zu halten. Um das zu vermeiden, wird das im Objekt erhaltene Wasser entzogen, was zu einem Anstieg der Salzkonzentration und damit zu einer Gefrierpunktserniedrigung im Zellinnern führt. Dadurch entstehen Verlagerungen, Schrumpfungen und Risse im Gewebe.

Gelingt es das Gewebe innerhalb weniger Mikrosekunden unter -140°C abzukühlen, wird das Wasser in feinkristalliner bzw. glasartiger Form erstarrt (mikroskristallines Stadium) [116]. Dieses Stadium, in dem es sich befindet, lässt sich nur mit typischen Abkühlraten von 40.000 bis 100.000 K/s erreichen [128]. Allerdings lassen sich diese hohen Abkühlraten nur an der Probenoberfläche erzielen, da das gefrorene Wasser

gegenüber dem flüssigen Wasser eine sehr viel niedrigere thermische Leitfähigkeit besitzt. Bei fortschreitender Immobilisierung wirkt die bereits eingefrorene Wasserschicht immer mehr als ein Isolator und verschlechtert den Wärmetransport aus den tieferen Schichten der Probe an die Obefläche. Diese physikalische Einschränkung setzt der Probendicke, die amorph eingefroren werden kann, eine natürliche Grenze. Unabhängig von der Kühlrate an der Obefläche können maximal 20 μm dicke Schichten amorph verfestigt werden [129].

5.4.2 Gefriertrocknung

Bei der Gefriertrocknung wird das gefrorene Wasser durch Sublimation bei niedrigen Temperaturen entfernt. Um keine Rekristallisation des Eises zu schaffen, soll die Temperatur der Probe nach dem Einfrieren nicht unter -80°C erhöht werden. Sobald die Probe in der Druckkammer getrocknet ist, kann man sie ohne strukturelle Veränderungen wieder auf Raumtemperatur aufwärmen und anschließend untersuchen [128].

Am Anfang wird der Prozess der Gefriertrocknung durch den Dampfdruck des Wassers bei der eingestellten Temperatur bestimmt. Die absublimierten Wassermoleküle werden in unmittelbarer Nähe des Präparates an einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfinger kondensiert oder von Phosphorpentoxid aufgenommen. Die Trocknung kann je nach Art und Größe des Objektes bis zu einigen Tagen dauern. Dieser Zeitaufwand ist ein Nachteil der Methode [116].

5.5 Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie

Obwohl die Präparationsmethode der Gefrierbruch-Ätztechnik entwickelt wurde um biologische Proben elektronenmikroskopisch betrachten zu können, kann sie auch für Systeme wie Mikroemulsionen als eine geeignete Methode verwendet werden, die zur Strukturaufklärung beiträgt. Wegen ihres hohen Wassergehalts, brauchen diese Systeme eine außerordentlich schonende Aufarbeitung. Notwendig ist das schnelle Einfrieren der zu untersuchenden Probe mit einer Geschwindigkeit von 10^4-10^5 K/s, damit ihre native Struktur beibehalten und anschließend im Vakuum aufgebrochen und geätzt werden kann [132]. Das bedeutet, dass es unter den geringen Druckverhältnissen an den frischen Bruchflächen zur Sublimation des Eises an der Oberfläche kommt, und das wiederum führt zur Ausbildung eines charakteristischen Reliefs. Damit dieser Vorgang elektronenmikroskopisch einer Betrachtung unterzogen werden kann, stellt man durch Bedampfung unter schrägem Winkel mit Platin und Kohle einen Abdruck der Oberfläche her [116]. Es ist möglich, diesen Abdruck nach Ablösen von der Matrix im Transmissionselektronenmikroskop zu sehen. Die Platinschichten sind durch die Schrägbeschattung in Abhängigkeit von der Struktur der Oberfläche unterschiedlich

dick und das führt im Bild zu Hell-Dunkel-Kontrasten [131].

Heutzutage ist die Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie ein geeignetes Verfahren, um Strukturen von Mikroemulsionen abzubilden. Der Nachteil der Methode besteht darin, dass nicht die Probe selbst, sondern nur ein Abdruck von ihr betrachtet wird. Dazu kommen negative Artefakte bei der Probenpräparation. Deswegen ist die Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie nicht die einzige Charakterisierungsmethode und kann in Kombination mit anderen Methoden durchgeführt werden.

5.6 Die chemische Ätzung

Normalerweise erfolgt in der Rasterelektronenmikroskopie eine direkte Untersuchung der Oberfläche, wobei manchmal die Abbildung einer Oberfläche nur auf dem Umweg über einen "Abdruck" möglich ist [116]. Dabei genügt ein massiver Matrizenabdruck, der das negative Bild der Oberfläche anzeigt. Eine Aufnahme mit Kontrastumkehr von dieser Oberfläche entspricht einem photographischen Negativ, was keinem Bild der positiven Originaloberfläche entspricht. Die wirkliche Oberfläche wird durch die Patrize, einen Matrizenabdruck, angezeigt. Wenn diese Abdrücke elektrisch leitend sind, kann ihre Untersuchung unmittelbar erfolgen, obwohl dies in der Regel erst nach Bedampfung mit einer leitenden Metallschicht geschieht. Mit einem Mikrotom ist eine Herstellung der Querschnitte von massiven Abdrücken, wie z.B. aus Elastomeren möglich. Gleichzeitig können auf diese Weise Profile der Oberfläche erzielt werden.

Mit der chemischen Ätzung (einem bekannten Verfahren in Metallographie) wird auf polierten Flächen durch einen selektiven chemischen Ätzangriff ein Oberflächenrelief aus verschiedenen Phasen produziert [116]. Diese Methode hat sich in Verbindung mit Oberflächenabdrücken auch in der Transmissionselektronenmikroskopie als wirksam gezeigt. Üblicherweise ist für die Rasterelektronenmikroskopie eine tiefere Ätzung günstiger, weil dadurch ein ausgeprägteres Oberflächenrelief erhalten wird. Für eine Tiefätzung ist es vor allem notwendig, dass die Matrix durch das Ätzmittel gleichmäßig abgetragen wird und dass die herauszupräparierende Phase durch das Tiefätzen nicht wesentlich angegriffen wird. Die Salz- und Salpetersäure bzw. deren Mischung hat sich für Eisenkohlenstoff-Legierungen als wirksam bewährt.

Kapitel 6

Präparation biologischer Objekte mittels NANOJET

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Beschreibung des NANOJET-Verfahrens als einer Methodik zur Präparation von biologischen Objekten. Die in den vorigen Kapitel gewonnen Ergebnisse werden genutzt, um die Zelloberfläche (Zellmembran) kontrolliert abzutragen. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, die Organellen des Endocytoswegs von Dictyostelium-Zellen morphologisch zu untersuchen. Somit wird diesem neuartigen Verfahren die Untersuchung des Zellinneren ermöglicht.

Wie bereits erläutert wurde, stellt der NANOJET eine aktive Rasterkraft-Mikroskopie-Sonde dar, wobei als Detektionsprinzip die so genannte *Scherkraft* dient.

6.1 Prinzip der Rasterkraftmikroskopie

Das Prinzip speziell der optischen Rasternahfeldmikroskopie (SNOM, scanning optical nearfield microscopy) ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Nahfeld-Spitze wird quer zur Probe in Schwingung versetzt. Beim Annähern an die Probe treten in einem Abstand von etwa 20 nm Scherkräfte auf, die die Schwingung der Spitze dämpfen.

Durch Messung und Regelung der Schwingungs-Amplitude oder der Phase gegenüber dem Anregungssignal kann der Abstand zwischen Spitze und Probe bei etwa 5 bis 10 nm konstant gehalten werden. Es sei hier noch anzumerken, dass die Scherkraft-Methode stark der Nichtkontakt-Raster-Kraftmikroskopie gleicht. Zur Messung der Schwingungsamplitude der Spitze wurden verschiedene Verfahren entwickelt [134, 135, 136]. Sehr gebräuchlich ist es, Modulationen des Streulichts eines auf die Spitze fokussierten Laserstrahls bei der Anregungsfrequenz der Spitze zu messen [134, 135]. Eine mittlerweile ebenfalls weit verbreitete Methode besteht darin, die Spitze auf eine Quarz-Stimmgabel zu kleben (Abb 6.2) und diese Stimmgabel mit einem Piezo in Resonanz zum Schwingen anzuregen.

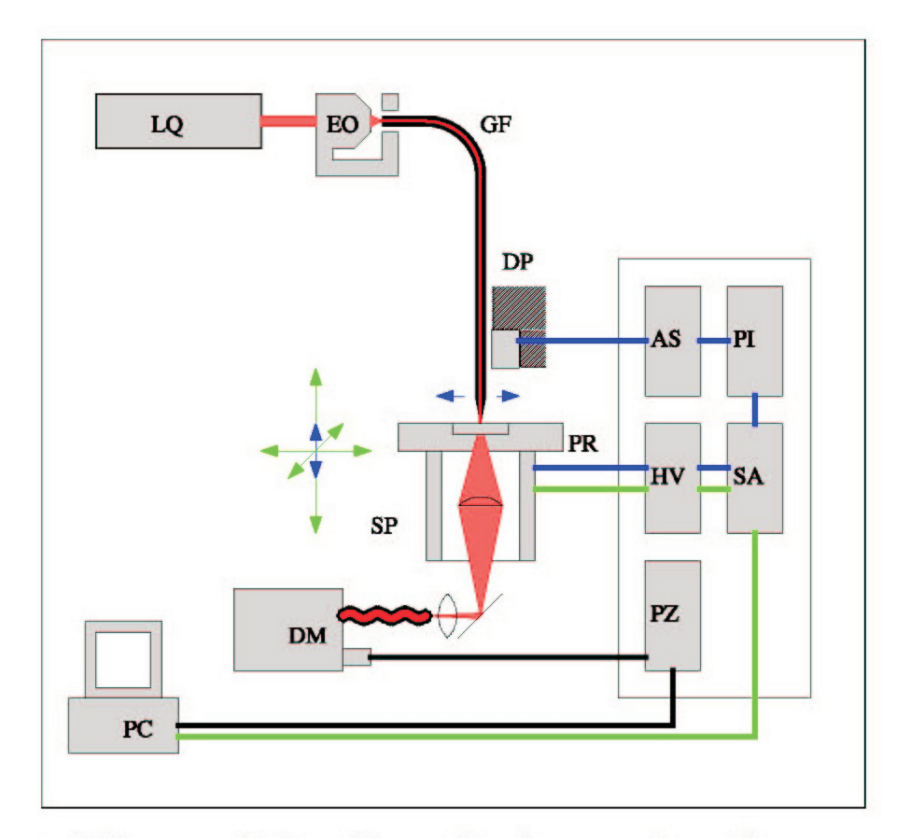


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau des SNOMs nach [133].

Die durch die mechanische Schwingung der Quarz-Stimmgabel induzierten Spannungen an den Stimmgabel-Elektroden sind ein Maß für die Amplitude [136]. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sie keine weiteren Lichtquellen benötigt und dass sie sehr kompakt aufgebaut werden kann.

In den nachfolgend beschriebenen Experimenten wurde auch die Scherkraftdetektion verwendet, wo anstelle der Stimmgabel ein Piezobimorph benutzt wurde. Es wird eine dünne Faser, hier die Kapillare, mittels einer Piezokeramik in resonante Schwingung versetzt. Eine typische Messung der resonanten Schwingung ist in Abbildung 6.3 dargestellt (Amplitude typisch 10 nm). Mit einem zweiten Piezo wird die Schwingung gemessen. Beide Piezos sind zumeist zu einem so genannten 'Piezo-Bimorph' verklebt.

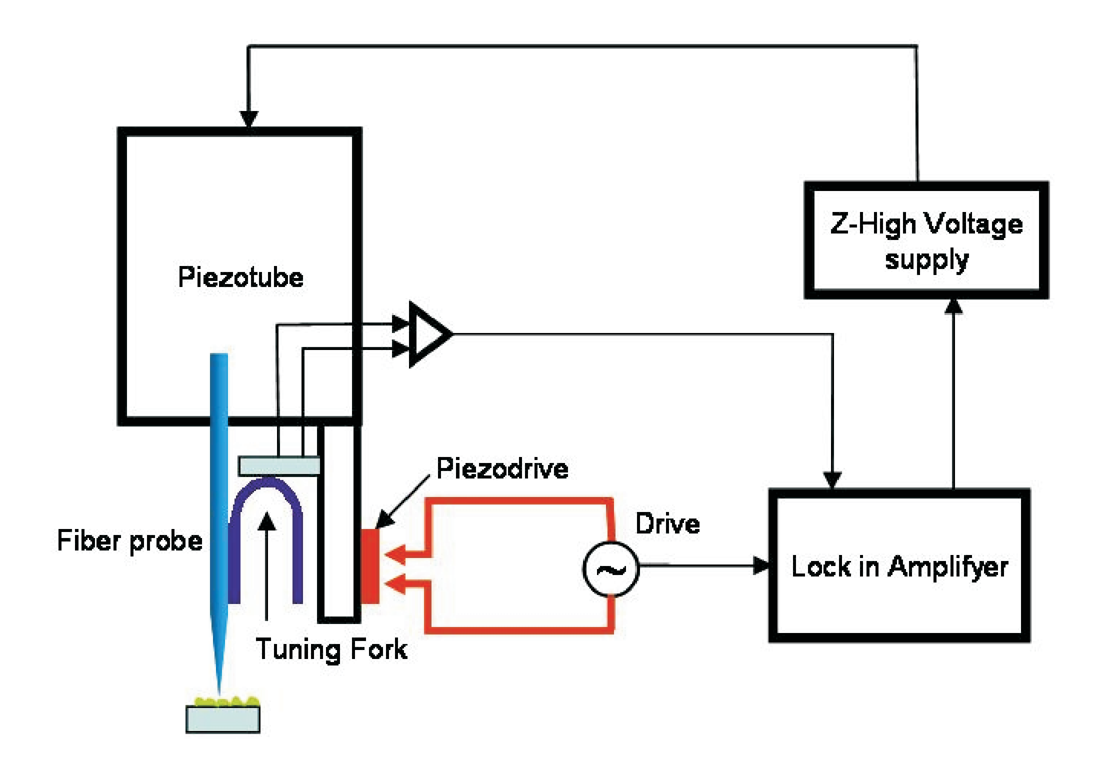
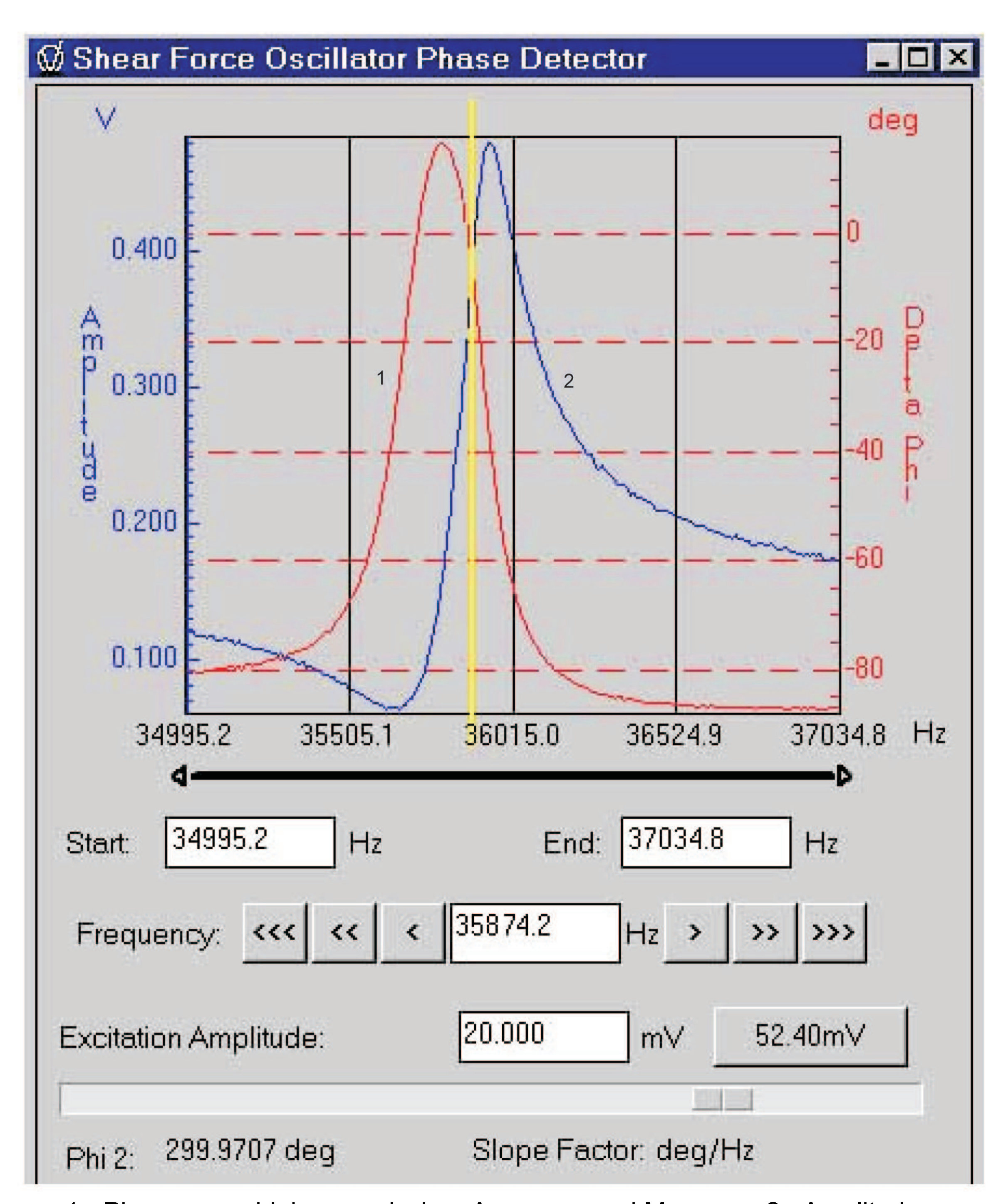


Abbildung 6.2: Scherkraftdetektion mittels Stimmgabel

Nähert man die Spitze der Faser einer Oberfläche bis auf wenige nm an, so dämpfen die im Wechselwirkungspotential auftretenden Kräfte die Schwingung. Daraus resultiert eine Änderung der Phasenverschiebung zwischen Anregung und Messung. Die Phasenverschiebung ist das direkte Messsignal der Scherkraftdetektion. Beim Scannen einer Topologie wird der Hub des Scan-Tisches so geregelt, dass die Phasenverschiebung auf einem konstanten Wert bleibt. Tiefergehende Ausführungen zum Thema Scherkraftdetektion sind in [137, 138, 139] gegeben.

6.2 Experimenteller Aufbau des Mikroskops

Wie in Abbildung 2.2 gezeigt wurde, fließen die Teilchen aus der Plasmakammer über die Transportleitung zur Austrittsröhre. Um die empfindlichen Bauteile des Rasterkraftmikroskopes vor den reaktiven Ätzgasen zu schützen, wurde die Austrittsröhre durch einen Klemmmechanismus mit einer Austrittskammer verbunden. Die Kapillaren wurden mit Acrylat-Klebstoff jeweils in eine zentral gelochte Metallmaske von 10 mm x 10 mm Ausmaßen eingeklebt. Maske und Kapillare wiederum wurden auf eine Edelstahlplatte geklebt, die mit der Austrittskammer verschraubt wurde. Die Platten hatten an der Stelle der Maske eine Durchbohrung von 5 mm Durchmesser und wurden so ausgerichtet, dass der aus der Austrittsröhre kommende Strahl des reaktiven Gases



1 - Phasenverschiebung zwischen Anregung und Messung, 2 - Amplitude

Abbildung 6.3: Typische Messung der resonanten Schwingung

direkt auf die Eingangsöffnung der jeweiligen Kapillare traf. Schema und Photographien des Aufbaus sind in Abbildung 6.4 dargestellt.

Die in Kapitel 2 dargestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass die besten Ätzvorgänge bei einem Abstand von 1,5 mm zwischen Austrittsröhre und Substrat erreicht werden können. Deswegen wurde zwischen Austrittströhre und Eingang der jeweiligen Kapillare eine Metallplatte, die genau 1,5 mm dick war, gelegt, um diesen Abstand zu simulieren. Diese Metallplatte hat ein zentrales Loch von 5 mm Durchmesser.

Das überschüssige Gas, in der Darstellung 'Restgas' genannt, wurde über den Restgasauslass an der Hinterseite der Kammer abgepumpt (Abb. 6.4 b) und durch einen Vakuumschlauch direkt zur Turbomolekularpumpe geleitet. Durch diese Konstruktion konnte der notwendige Fluss im Plasma aufrechterhalten und gleichzeitig eine Schädigung der Komponenten des Mikroskops vermieden werden.

Die Kapillaren wurden am keramischen Piezo-Halter befestigt (Abb. 6.4 (c), die den Piezo-Bimorph für die Scherkraftdetektion und dessen elektrische Zuleitungen beherbergen. (Hersteller der Halter, der Mikroskopelektronik und Software ist die OMICRON Vakuumphysik GmbH, Idstein, Deutschland.)

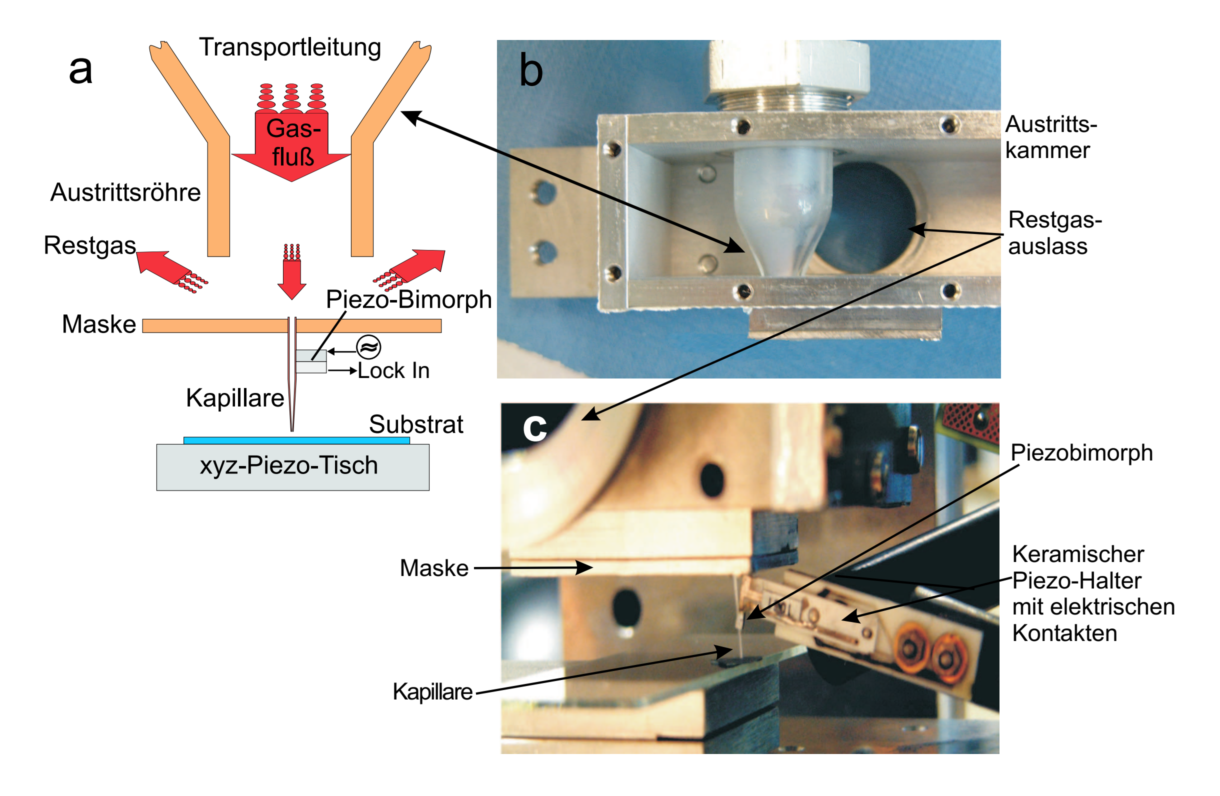


Abbildung 6.4: Schematische (a) und Set-up Aufbau (b) zum Ätzen mittels Scherkraftkapillaren (c)

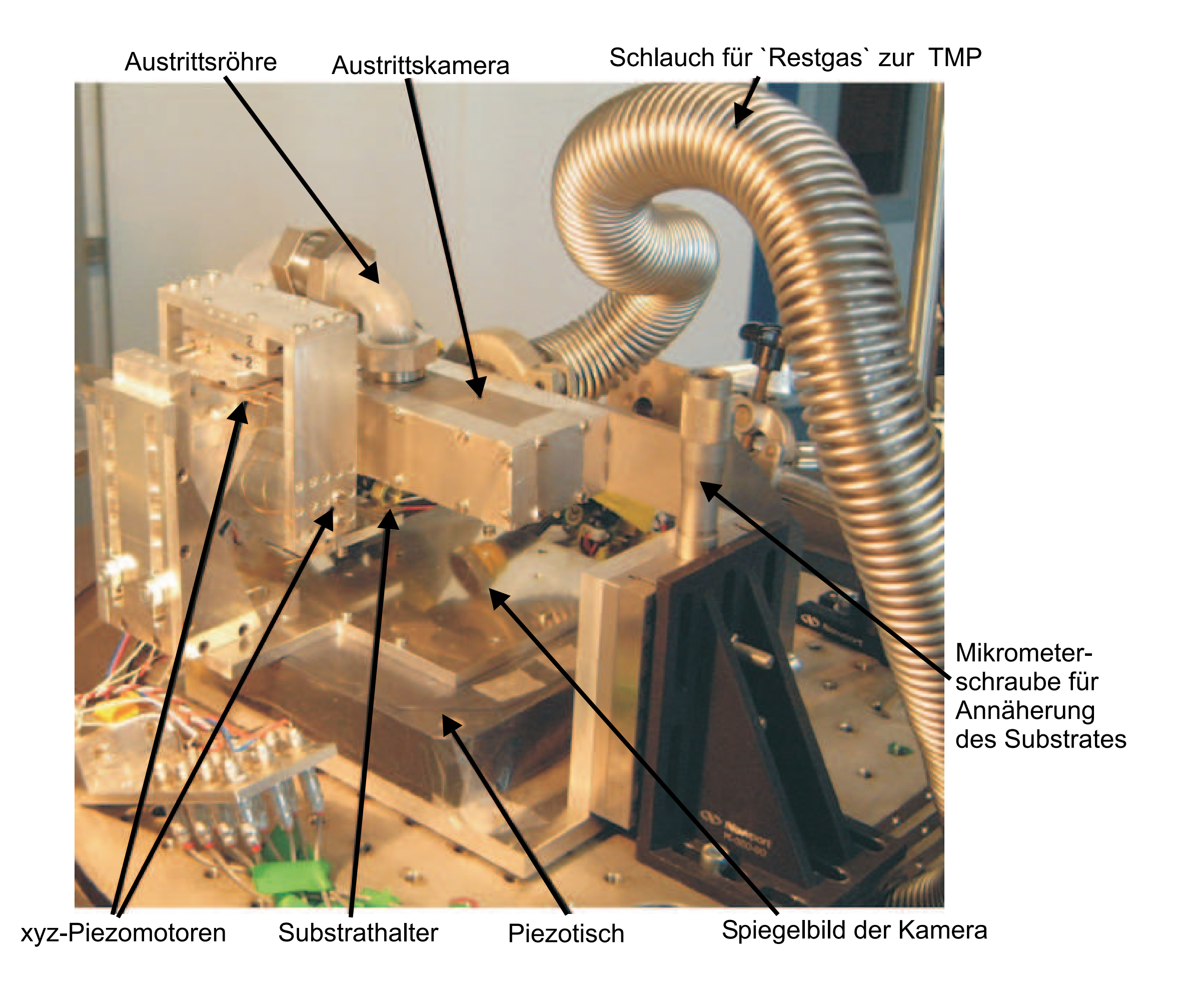


Abbildung 6.5: Bauteile des Rasterkaftmikroskopes und daran angeschlossene Vakuumkomponenten

Die Austrittskammer und die jeweilige Kapillare mit Sensorik wurden zusammen mit der übrigen Mikroskop-Hardware in einem großen Vakuumgefäß von 450 mm Durchmesser und 600 mm Höhe untergebracht (Abb.6.5). Die Plasmakammer wurde, wie bereits erörtert, außerhalb angebracht und die Ätzgase durch die Transportröhre zum Mikroskop gepumpt. Sechs ISO-K 63 Flansche an dem Vakuumgefäß ermöglichten, neben der Durchführung der Transportröhre, den Anschluss von Vakuummessgeräten und die Durchführung von elektrischen Verbindungen. Die übrige, in Kapitel 1 vorgestellte, Vakuumapparatur wurde beibehalten. Die grobe Annäherung der Substrate an die Hohlspitzen (z-Richtung) wurde mit einer Mikrometerschraube ausgeführt. Darüberhinaus ermöglichten drei Piezostepper-Motoren die Positionierung in allen drei Richtungen mit ca. 100 nm Schrittweite. Die Feinpositionierung und das Scannen während der Rasterkraftmessungen wurde mit einem xyz-Piezotisch (Physik Instrumente P-517, versorgt von einem E-501 Servo-Controller) ausgeführt. Die Ansteuerung der elektrischen Komponenten wurde von dem OMICRON-System gewährleistet. Ein optisches Mikroskop mit angeschlossener, vakuumtauglicher CCD-Kamera wurde installiert, um

die visuelle Überwachung der Positionierung zu kontrollieren. Weiterhin sind in der Abbildung 6.5 noch die Vakuumbauteile zum Transport der reaktiven Gase zu sehen.

6.3 Erste Ergebnisse

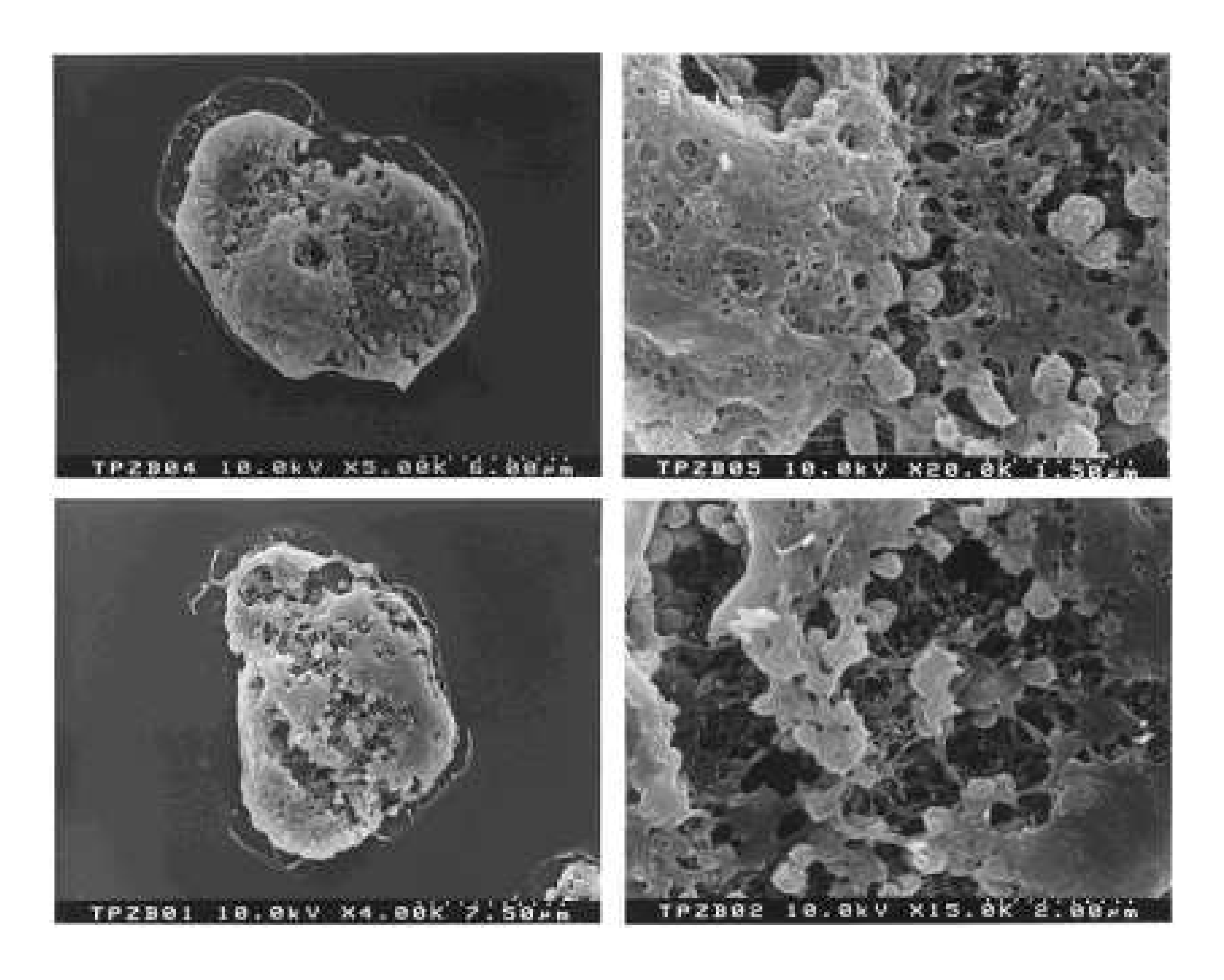


Abbildung 6.6: Zellen im Überblick mit teilweise erhaltener glatter Oberfläche und freigelegten Bereichen. Rechts: Der Einblick in die Zelle bei höherer Vergrößerung zeigt fädige, netzartige und kugelige Organellen.

Für die Experimente kamen *Dictyosteliom amoeba´s* in Betracht. Wie bereits in Kapitel 5 erläutert, wurden die Zellen enwässert und mittels KPT getrocknet. Das bedeutet, dass die Zellen nach dem Freilegen auf einem Deckgläschen mit 1%-iger Glytaraldehyd Lösung und 0,02%-iger OsO_4-Lösung fixiert wurden. Nach der Fixation und gründlichem Aufwaschen in isotonischer Pufferlösung wurde in der Probe vorhandenes Wasser schrittweise gegen Alcohol (Ethanol) ausgetauscht (von 20 bis 100%). Dann wurden die Zellen in die Kammer für KPT gelegt. Vor der Trocknung wurde Ethanol durch CO_2 ausgetauscht, da dieses bessere Werte für KTP besitzt.

In erster Linie galt es die Parameter der NANOJET-Behandlung so einzustellen,

dass eine präzise, lokal beschränkte Abtragung der Oberfläche erfolgte, so dass benachbarte Zellen zu Kontrollzwecken benutzt werden konnten. Dazu mussten folgende Parameter optimiert werden: Beschaffenheit der Scherkraft-Spitze und Größe der Öffnung; Abstand der Spitze von der Oberfläche; Einwirkdauer, Flussrate und Zusammensetzung des Gasstroms. Die Optimierung der NANOJET-Behandlung musste durch ständige Rasterelektronenmikroskopie der behandelten Zellen kontrolliert werden. Eine Schwierigkeit, die verstärkt aufgetreten war, wenn die Parameter der Behandlung auf größtmögliche Objektschonung adaptiert wurden, war es, die auf diese Weise behandelten Zellen wiederzufinden. Dazu wurden mikroskopische Deckgläschen verwendet, die in einem Ätzverfahren mit einem Gitter markiert wurden, das für die bildgebende Eigenschaft der Nanojet-Spitze und im Rasterelektronenmikroskop gleichermaßen sichtbar war. Deswegen wurden die Flüsse und Einwirkzeit ähnlich wie für das Polymerätzen eingesetzt und später nach einigen Optimierungsschritten reduziert (Einwirkzeit).

In einem Vorversuch wurden die Zellen mittels NANOJET behandelt. Die Ergebnisse dieses Experimentes sind in Abbildung 6.6 präsentiert. In diesem Experiment wurden Zellen unter der Austrittsröhre (ohne Einsetzen der Kapillare) im Abstand von 1.5 mm gelegt und behandelt. Durch kontrollierten Abtrag der Zellmembranen konnten die Zellen teilweise geöffnet werden, wobei die innere Struktur jedoch erhalten blieb. Bei höherer Vergrößerung sind fädige, netzartige und kugelförmige Organellen deutlich zu sehen, (Abb. 6.6 rechts). Dadurch konnten die Organellen der Zelle im Rasterelektronenmikroskop abgebildet werden.

Nach Einsetzen in das Vakuumsystem wurden die Proben zunächst eine Stunde auf weniger als 10^{-5} mbar evakuiert. Die Plasmaparameter zur Erzeugung der reaktiven Gase waren 0.3 sccm SF_6, 30 sccm O_2 und 100 W Leistung. Die Einwirkzeit betrug 5 Minuten.

6.4 Präparation der Zellen

Für die hochauflösende Behandlung der Zellen wurde eine Kapillare mit einer Länge von 5.5 mm und einer 5 μm Öffnung eingesetzt. Nach der Detektion mittels Scherkraft wurde die Kapillare auf 10 μm Abstand gebracht. Die Flüsse der Gase blieben erhalten. Die Einwirkzeit wurde auf 14 Minuten verlängert, da sich die Radikalverluste durch das erhöhte Aspektverhältnis (L/r) vergrößert hatten.

Die Vermessung des Substrates konnte mit dieser Kapillare nicht erfolgen. Überprüfungsmessungen der Topologie wurden mit der gleichen Hardware durchgeführt, die hierfür zu einem piezoresistiven Rasterkraftmikroskop umgebaut wurde. Beim piezoresistiven Rasterkraftmikroskop wird ein Cantilever (ein Biegebalken mit einer Spitze am Ende) zum Kontakt dem Substrat genähert. An anderem Ende des Cantilevers (Abb.6.7) befinden sich 4 Piezowiderstände, die zu einer Wheatstone-Brücke verbun-

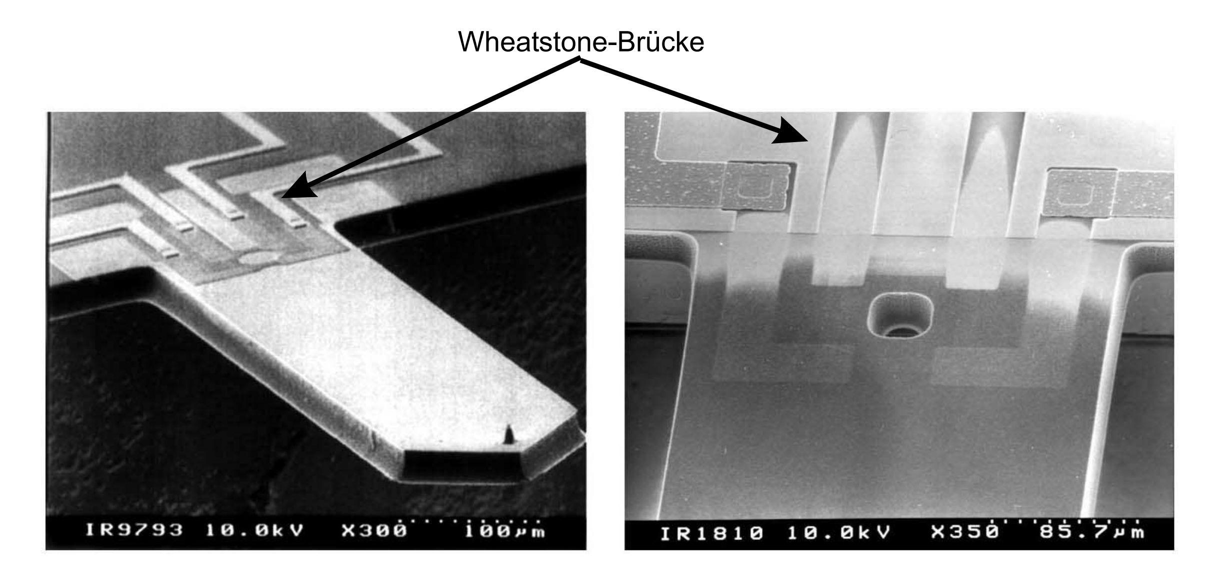


Abbildung 6.7: Cantilever mit Piezoresistoren nach [141]

den sind. Wird der Cantilever bis zum Kontakt an das Substrat genähert, so verbiegt sich der Cantilever leicht. Der aus der Belastung entstehende Stress in den Piezoresistoren führt zu einer Änderung der elektrischen Widerstände. Direktes Messsignal dieser Technik ist der Brückenstrom. Mehr Informationen zu dieser Methode sind in [140, 141, 142] gegeben.

Abbildung 6.8 zeigt die Mikroskopieaufnahmen einer Behandlung der Zelle, die mittels einer Kapillare durchgeführt wurde. Hierzu wurde nur die linke Hälfte der Zelle geätzt (Abb. 6.8 a). Die andere Hälfte wurde nicht getroffen. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass durch verschiedene Dichten im Inneren der Zelle verschiedene Dicken von Material abgetragen werden können. Das weist darauf hin, dass die spezifischen Teile der Zelle mit verschiedenen Raten geätzt wurden, was einer hohen Selektivität entspricht. Nach Behandlung der Zelle mittels Radikalen wurde eine 3D-Darstellung (Abb.6.8 c) mit Hilfe des piezoresistiven Cantilevers erzeugt.

6.5 Identifizierung der Organellen

6.5.1 Proteinnachweis in geöffneten Zellen

Nach der Behandlung der Zellen mittels NANOJET ist es nicht möglich, die Organellen sofort zu identifizieren. Hierfür kommt eine Antikörper-Markierung in Betracht. Für eine spätere Detektion mit einem Antikörper-Verfahren ist entscheidend, ob ausreichend viele Proteine nach der Behandlung mit den Radikalen intakt bleiben. Um dies zu prüfen, müssen zuerst fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Die Dictyostelium-Zellen besitzen im lebenden und fixierten Zustand fluoreszierende Organellen, da sie das grün fluoreszierende Protein aus der *Qualle Aequora*

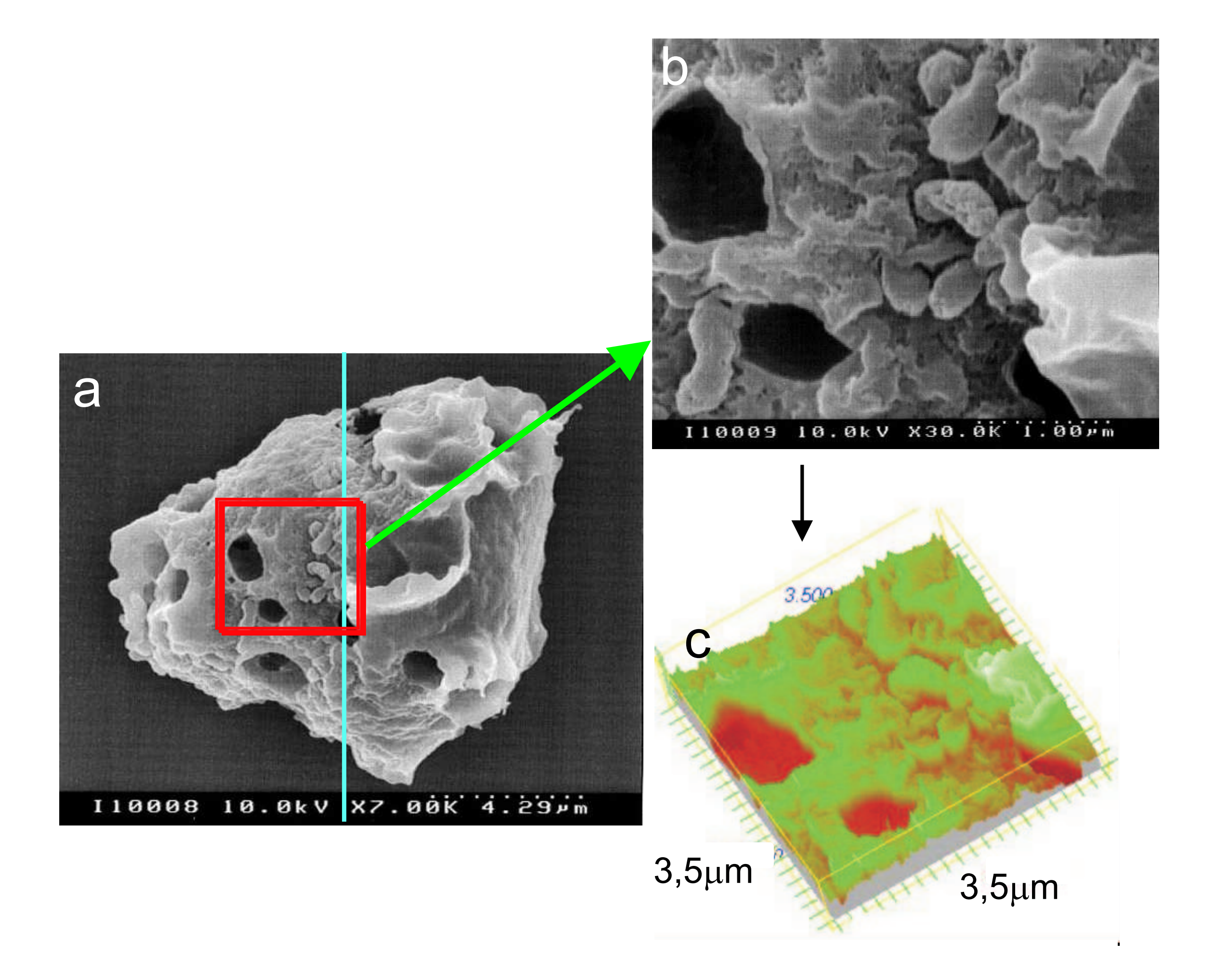


Abbildung 6.8: REM-Aufnahme einer geätzten Zelle (a), Vergrößerung des geätzten Bereichs (b) und 3D-Darstellung des vergrößerten Bereichs (c) [143].

victoria exprimieren. Parallel zu den obigen Experimenten soll also geprüft werden ob Zellen, die mit dem Nanojet behandelt wurden, weiterhin grüne Fluoreszenz aufweisen, die ein erstes Indiz für einen guten Erhaltungszustand der zellulären Proteine wäre. In einem zweiten Ansatz würde untersucht, ob die Antigenizität verschiedener endogener Proteine nach dem Öffnen der Zellen mit dem NANOJET erhalten bleibt. Dies lässt sich mit dem Verfahren der indirekten Immunofluoreszenz testen. Es steht eine Reihe von Antikörpern gegen intrazelluläre Organellen zur Verfügung. Allerdings ist es vor der Immunreaktion erforderlich, die Zellen, die im trockenen Zustand aus dem NANOJET hervorgehen, zu rehydratisieren. Es ist unbekannt wie sich dieser Schritt auf den Erhaltungszustand der geöffneten Zelle auswirkt. Allerdings dienen die nicht vom Gasstrom getroffenen umliegenden Zellen für jedes Einzelexperiment als Kontrolle, während die behandelte Zelle oder Zellgruppe wiederum anhand des, auch im Lichtmikroskop sichtbaren, eingeätzten Gitters identifizierbar ist.

Die Identifizierung einer Spezies von Organellen in der Gesamtheit der zellulären

Organellen wird nur dann einen mäßigen Arbeitsaufwand verlangen, wenn die im vorangehenden Abschnitt skizzierte Immundetektion im Fluoreszenzmikroskop erfolgreich verläuft. In diesem Fall muss nur der fluoreszenz-gekoppelte Sekundärantikörper gegen einen mit kolloidalem Gold gekoppelten Antikörper ausgetauscht werden. Diese nur wenige nm messenden Goldkörner wären dann im Elektronenmikroskop auch unter einer dünnen Metallauflage direkt sichtbar [144, 145, 146]. Solche Ergebnisse sind auch schon im Rasterelektronenmikroskop, allerdings nur mit Antikörpern, die die Oberfläche von intakten Zellen markieren, erzielt worden [147]. Im Falle von zu geringem Objektkontrast kann die Verstärkungsreaktion durch Silberniederschlag eingesetzt werden [148].

6.5.2 Proteinnachweis vor dem Öffnen der Zellen

Bei der oben skizzierten Vorgehensweise ist es trotz feinjustierbarer Einstellungen der Nanojet-Behandlung möglich, dass keine Bedingungen gefunden werden, die gleichzeitig eine brauchbare Öffnung der Zellen und ausreichende Erhaltung der intrazellulären Proteinstruktur gewährleisten. In diesem Fall käme eine Antikörper-Markierung der intrazellulären Organellen vor der Öffnung der Zellen mit dem NANOJET in Frage. In diesem Ansatz würden die Zellen wie für ein Immunofluoreszenzexperiment chemisch fixiert. Dann würde die Membran schonend permeabilisiert, so dass die gegen die Organellen gerichteten primären Antikörper hineindiffundieren können. Wenn diese an ihre Ziele gebunden sind, würde der sekundäre, goldgekoppelte Antikörper zugegeben. Wenn dieser wiederum den primären Antikörper erkannt hat, fixiert man den multimeren Immunkomplex mit einem chemischen Crosslinker wie Glutaraldehyd erneut. Erst dann schließt sich die Entwässerung der Zelle und die Behandlung mit dem NANOJET an.

Bei diesem vorgeschlagenen Präparationsgang bedarf es natürlich auch der Optimierung jedes einzelnen Schrittes, da die Markierungseffizienz gegenüber der unter in Abbildung 6.8 skizzierten Vorgehensweise zumindest theoretisch geringer ausfallen müsste.

6.5.3 Organellennachweis ohne Immunreaktion

Bei dem unwahrscheinlichen Scheitern beider oben erläuterter Präparationswege lassen sich einige intrazelluläre Organellen auch ohne den Antikörpernachweis von Markerproteinen identifizieren. Dictyostelium-Zellen nehmen durch Phagocytose eine Vielzahl natürlicher und auch synthetischer Partikel auf. Wenn man Partikel definierter Größe und Form verwendet, können Phagosomen in geöffneten Zellen morphologisch identifiziert werden. Inerte Partikel z.B. solche aus Glas würden dem Gasstrom wiederstehen, während die umgebende Phagosomenmembran langsam abgetragen wird. Partikel mit

einem Eisenkern würden sich besonders gut für die direkte Identifizierung im Elektronenmikroskop eignen. Die Lipid- und Proteinzusammensetzung der Phagosomenmembran verändert sich stark im Verlauf des Endocytosewegs. So unterscheiden sich etwa frühe und späte Endosomen durch das Vorhandensein einer Cytoskeletthülle. So große strukturelle Veränderungen sollten auch ohne direkten Nachweis einzelner Proteine auf den Zielorganellen sichtbar sein.

6.6 Diskussion

Es konnte eine Methode vorgestellt werden, mit deren Hilfe biologische Zellen morphologisch untersucht werden könnten. Der Unterschied dieser Methode gegenüber anderen liegt darin, dass mittels in der Physik bekannter Ätzverfahren (Trockenätzen) die Oberfläche von Zellen kontrolliert abgetragen werden kann, was die Untersuchung des Zellinneren erleichtert. Ein Vorteil dieser Methode ist in Abbildung 6.9 präsentiert. Hier sind

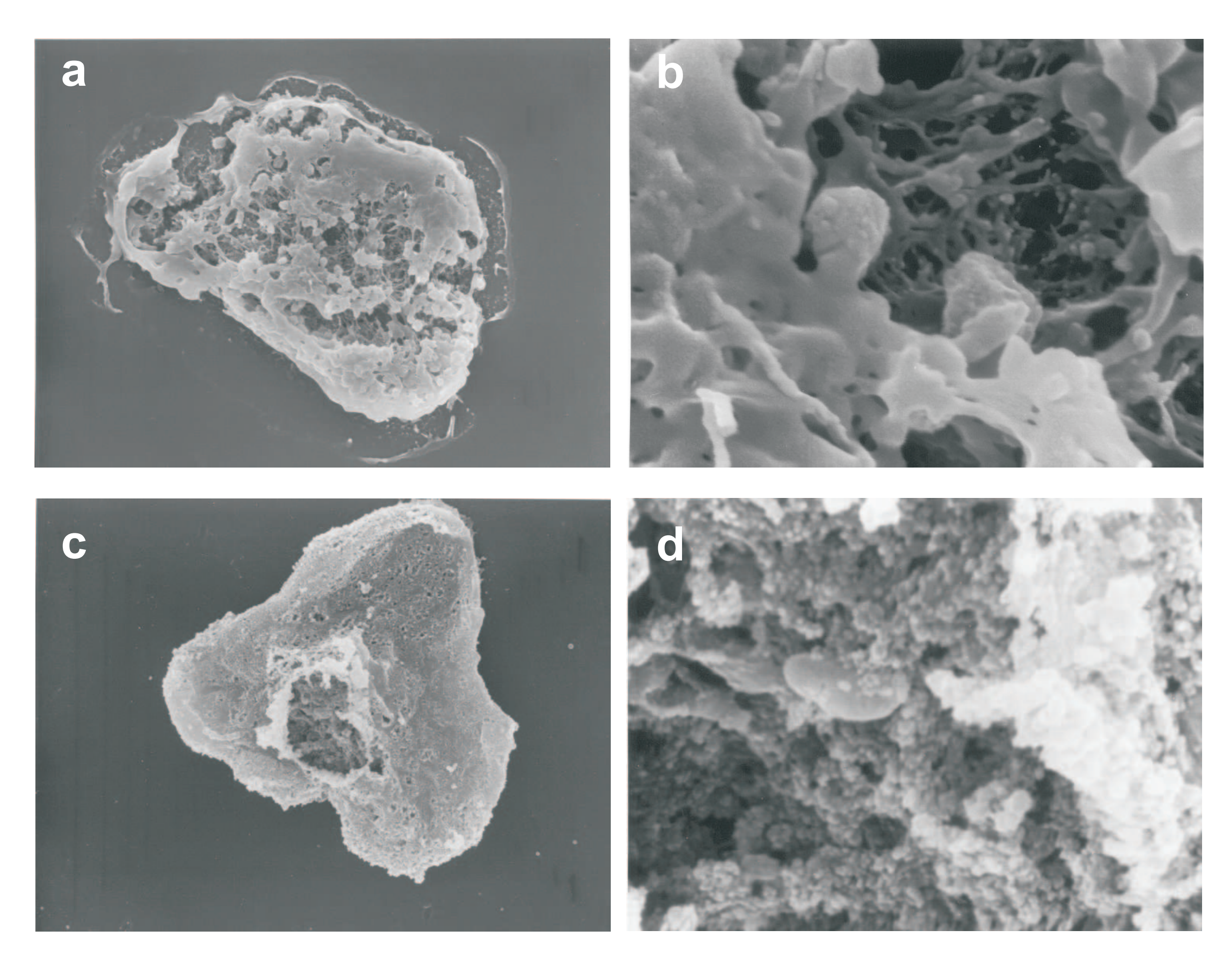


Abbildung 6.9: Vergleich der Methoden: (a) und (b)- behandelte mit NANOJET Zelle und ihre Vergrößerung. (c) und (d)-chemisch geätzte Zelle und ihre Vergrößerung

die Ergebnisse zweier verschiedener Ätzverfahren dargestellt. Abbildungen 6.9 (a) und (b) präsentieren die Ergebnisse der Behandlung der Zellen mittels NANOJET. Abbildungen 6.9 (c) und (d) präsentieren Ergebnisse des chemischen Ätzens. Vergleicht man diese Abbildungen, so ist deutlich zu sehen, dass im Falle des NANOJET-Verfahrens die innere Struktur der Zelle gut erhalten blieb, was nicht der Fall beim chemischen Ätzen war. Mittels dieses Verfahrens wurde das Zellinner koaguliert, worüber hinaus die weitere Untersuchung der Zelle unmöglich war.

6.7 Untersuchungen an Knochen

Es ist auch anzustreben, die Liste der zu untersuchenden biologischen Objekte weiter auszudehnen. Zuletzt zeigten auch amerikanische Wissenschaftler unter der Leitung von Prof. Dr. P. Hansma aus UC Santa Barbara (USA) Interesse an der Anwendung von NANOJET zur Untersuchung von biologischen nano-composite Materialien, im speziellen Knochen (Kuh-Knochen). Das Ziel dieser Zusammenarbeit besteht in der Erforschung der Zusammensetzung und der nanoscopischen Organisation von Knochen, welches zum besseren Verständnis dieses biologischen Verbundstoffes führen soll, was Untersuchungen von Knochenkrankheiten (z.B. Osteoporose) ermöglicht.

Knochen ist eines der wichtigsten biologischen Materialen [149]. Es ist ein Verbundstoff bestehend aus Kollagen Fibrillen [150], hydroxyapatiten Krystallen, einer unmineralisierten und nicht fibrillaren organischen Matrix [153] und Wasser. Um die bemerkenswerten mechanischen Eigenschaften von Knochen zu verstehen und in weiterer Folge für synthetische Verbundstoffe zu nutzen, ist es notwendig, die genaue Organisation der einzelnen Knochenbestandteile unter einander zu verstehen. Da die hydroxyapatite Partikel in Knochen (30nm x 10nm x 3 nm) in derselben Größenordnung liegen wie die Moleküle (300nm x 1,2nm) ist es schwierig, die einzelnen Knochenbestandteile zu trennen und ortsaufgelöste Informationen zu bekommen.

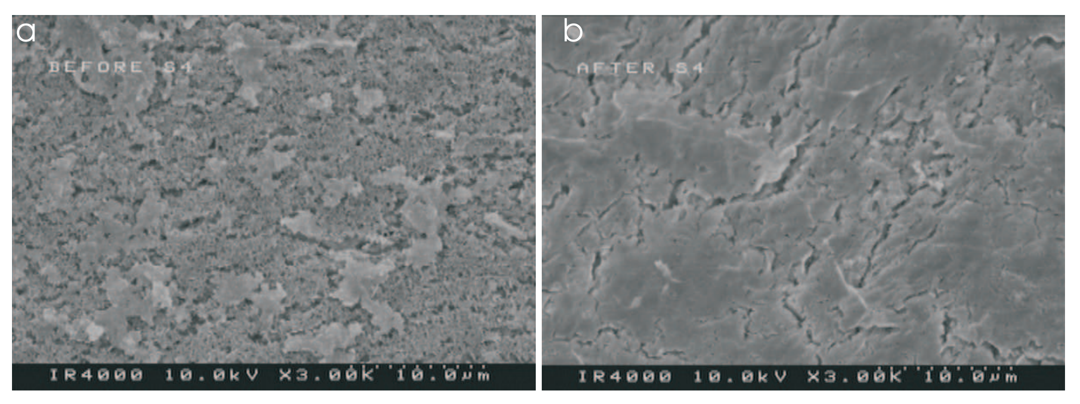


Abbildung 6.10: Oberfläche eines Knochens vor (a) und nach (b) der Behandlung mit NANOJET.

NANOJET bietet hier die Möglichkeit, die organischen Komponenten des Knochens selektiv zu entfernen und somit die Position der Krystalle frei zu legen. Kombination von NANOJET mit anderen, hochauflösenden Verfahren wie Rasterelektronenmikroskopie, Focussed Ion Beam (FIB) und Rasterkraftmikroskopie erlaubt die materialspezifische Untersuchung der nanoskopischen Struktur des Knochens.

Abbildung 6.10 stellt ein Knochen vor (a) und nach der Behandlung (b) mittels NANOJET. Es ist zu erkennen, dass der organische Bestandteil des Knochens durch das Ätzen von Radikalen entfernt wurde (Abb. 6.10 (b)). Hier wurden auch die optimalen Parameter von Gasflüssen wie im Falle der Zellpräparation gewählt.

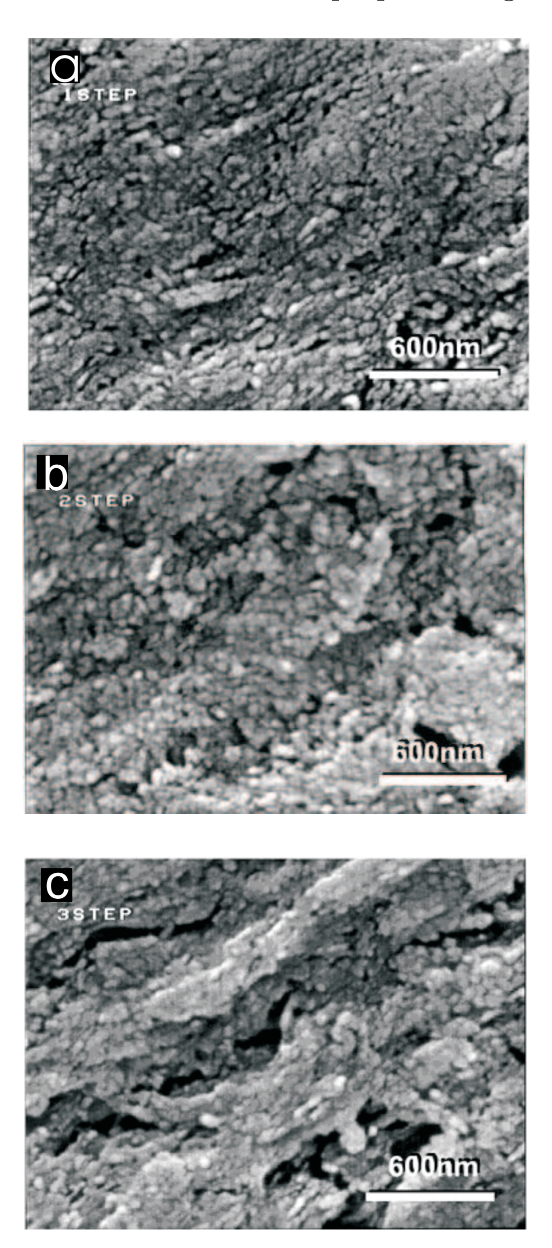


Abbildung 6.11: Behandlung von Knochen mittels NANOJET.

Abbildung 6.11 zeigt eine Knochenoberfläche die in Serie mit NANOJET behandelt wurde [155]. Es ist deutlich zu sehen wie durch die Behandlung mit NANOJET die Organische Matrix entfernt, und die Krystallite frei gelegt werden. Dies deutet darauf hin, dass die Krystallite nicht nur auf der Oberfläche der Kollagenfibrillen sitzen, sondern auch durchgehend in die Kollagenfibrillen eingebaut sind [154]. Abbildung 6.11 (a) zeigt einen Knochen, der eine Stunde mit NANOJET behandelt wurde. Hier zeigt die Fläche hauptsächlich Kristallite. Abbildung 6.11 (b) stellt dieselbe Knochenoberfläche nach zwei Stunden Behandlung dar. Die weitere Degenerierung der organischen Komponenten führt zur Bildung einer Oberflächenstruktur. Nach der Behandlung des gleichen Knochens innerhalb von drei Stunden (Abb. 6.11 (c)) legt die Faserstruktur des Knochens frei. Die Kristallite sind deutlich zu sehen. Sie sind angeordnet in der Richtung in der ursprünglich die Kollagen Fibrillen angeordnet waren.

6.8 Diskussion

In diesem Kapitel wurde zum ersten Mal eine neue Methode der Zellpräparation, die die Untersuchung der Zellorganellen ermöglicht, dargestellt [143]. Hierbei dient die NANOJET-Kapillare als RKM-Sonde. Zu den wichtigsten Ergebnissen dieser Methode gehört das kontrollierte Abtragen der Zellmembran mit einer sehr hohen Selektivität. Es wurde sowohl die Zelloberfläche (Membran) behandelt als auch eine 3D-Darstellung des bearbeiteten Bereiches mittels einem RKM erstellt. Diese Ergebnisse zeigen einen großen Vorteil gegenüber herkömmlichen konventionellen Methoden, wie z.B. der chemischen Ätzung.

Eine Anwendung des NANOJET wurde auch im Bereich der Untersuchungen von Knochenkrankheiten (z.B. Osteoporose) demonstriert. Hier bietet NANOJET die Möglichkeit, die organische Knochenkomponente selektiv zu entfernen, was die Untersuchungen an Krystalliten (feste Bestandteile des Knochens) ermöglicht [155].

Kapitel 7

Strukturierung von Polymersubstraten

Die Ergebnisse aus den vorigen Kapiteln werden nun genutzt, um die Strukturierung der Polymersubstrate (Photoresist AZ 1518) mittels der reaktiven Neutralteilchen O und F durchzuführen. Das angestrebte Ziel dieser Arbeit war, die Strukturierung zu erzielen. Um diese Strukturierungen durchzuführen, kamen sogenannte "geformte" Kapillare in Betracht. Die Herstellung dieser Kapillare wird in diesem Kapitel erläutert.

7.1 Aufbau

Um die mikroskopischen Strukturierungen mittels NANOJET durchzuführen, sollte der aus der 2.8 mm großen Austrittsröhre austretende Strahl des Downstream-Plasmas eingegrenzt werden. In den früheren Experimenten mit NANOJET wurden zwei Möglichkeiten beschrieben: Es kamen die gezogenen Quarzkapillaren (die auch in dieser Arbeit eingesetzt wurden) und pyramidenförmige Aperturen zum Einsatz [156, 157].

Die Ergebnisse von [16] haben gezeigt, dass die einfache Verkleinerung der Austrittsröhre bis hin zu mikroskopischen Abmessungen nicht funktioniert. Eine Röhre mit zu kleinem Durchmesser gewährleistet nicht die effektive Absaugung der im Plasma erzeugten reaktiven Teilchen aufgrund der zu geringen erreichbaren Flüsse. Ein Ausweg bot die Einsetzung von so genannten "geformten" Kapillaren. Die schematische Darstellung des Aufbaus zur Strukturierung der Polymersubstrate mittels solcher Kapillaren ist in Abbildung 7.1 präsentiert.

Der Aufbau zur Strukturierung blieb identisch, wie er in Abbildung 2.2 dargestellt wurde. Als Substrate kamen Silizium Wafer, auf die der Ptotoresist (Clariant AZ 1518) aufgetragen wurde. Die Dicke vom Photoresist war ca. 150 nm. Die Probe wurde auf einen X,Y-Piezotisch gelegt, der für die Bewegung in X,Y-Richtung verantwortlich war. Die "geformte" Kapillare wurde sehr nah zur Probe gebracht. Der Abstand zwischen

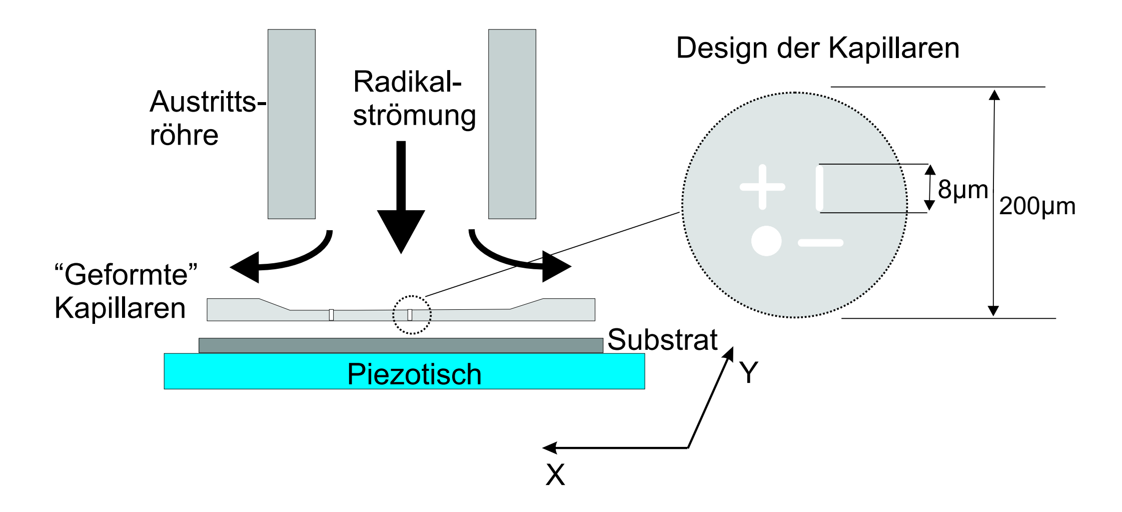


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Strukturierung der Polymersubstrate

der Austrittsröhre und den Kapillaren beträgt 1.5 mm (s. Kap. 2), was das optimale Ätzen gewährleisten sollte. Der "Schreibvorgang" erfolgte durch die Bewegung des X,Y-Piezotisches oder durch die Bewegung der "geformten" Kapillare, deren Bewegung mittels Piezoaktuatoren erfolgte.

Um die Strukturierungsexperimente durchzuführen, wurde die Proben ins Vakuumsystem eingesetzt. Danach wurde das System für einige Stunden auf ca. $2{\cdot}10^{-5}$ mbar evakuiert. Dann wurde das Transportsystem mittels reinem Sauerstoff-Plasma gereinigt (ca. 2 Stunden). Unmittelbar nach der Vorbehandlung wurden die Proben und die Kapillaren in Position gebracht und die Experimente begonnen.

Die Plasmaparameter zur Erzeugung der reaktiven Teilchen waren 30 sccm O_2 und 0.3 sccm SF_6. Die Leistung des Mikrowellen-Generators war 100 W.

7.2 Herstellung der "geformten" Apperturen

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Kapillare dienten 3 Zoll - Wafer. In Abbildung 7.2 sind die erste Herstellungsschritte zusammengefasst. Der p-dotierte Wafer wurde bei 1100 K unter Sauerstoff-Atmosphäre 1.5 μm tief oxidiert. Die Siliziumoxid ($\mathrm{SiO_2}$) diente als Maskenschicht für die später folgenden Dotier- und Ätzprozesse. In die Oxidschicht wurden litographisch Fenster eingebracht, indem die Strukturierung von SiO_2 durch das Ätzen mit Flußsäure (HF) erfolgte. Die an der Frontseite des Wafers mittels Litographie strukturierte Oxidschicht diente als Maske für die n-Dotierung, um den pn-Übergang für den elektrochemischen Ätzstopp herzustellen [158, 159, 160]. Nach der Diffusion wurde die dotierte n-Schicht komplett mit einer Chrom-Schicht ($\sim$30 nm) bedeckt (ohmscher Kontakt). Danach wurde die Oxidschicht von der Rückseite des Wafers entfernt.

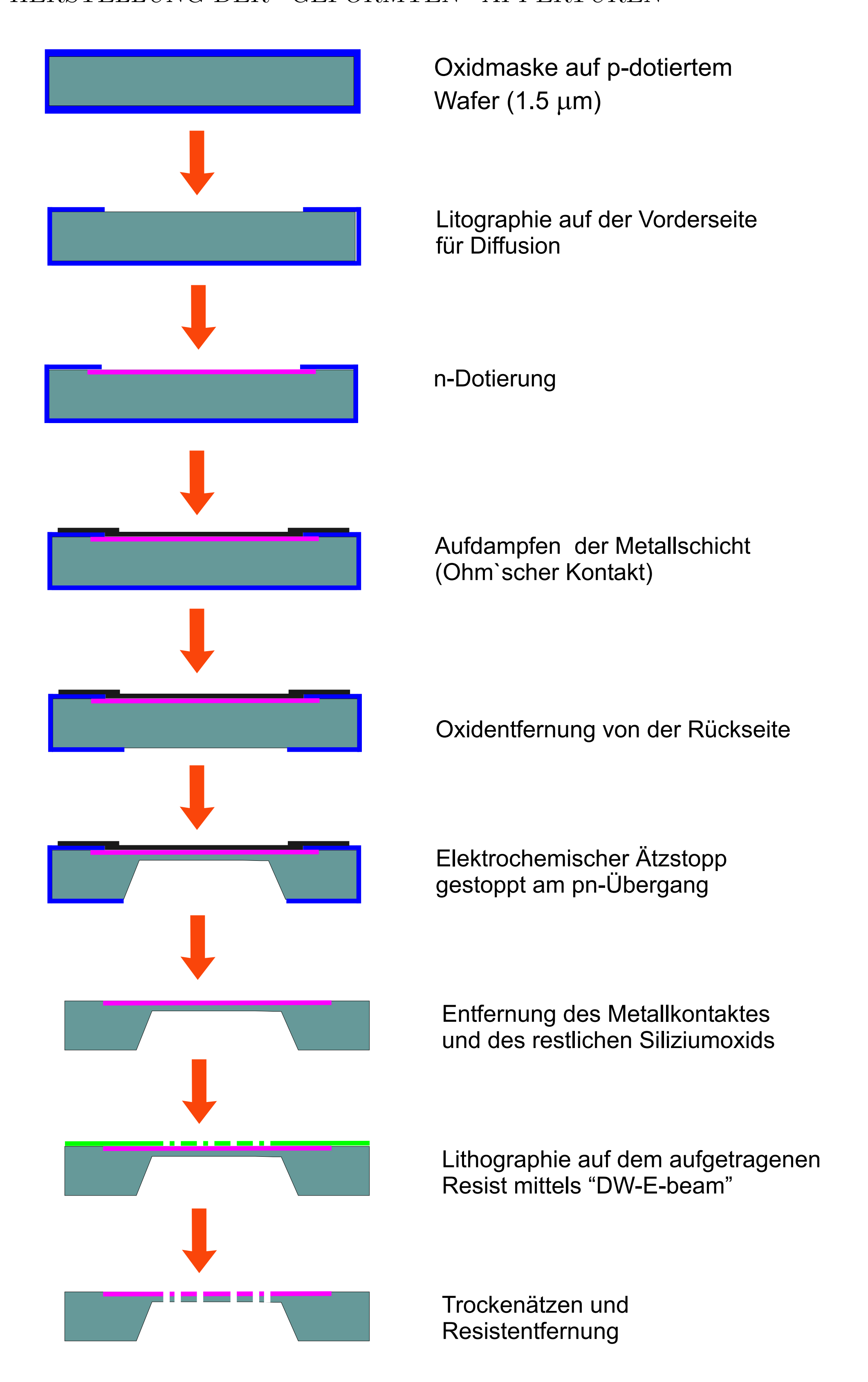


Abbildung 7.2: Herstellungsprozess der “geformten” Kapillare nach [158, 160].

Bevor der Wafer zum Naßchemischen Ätzen in KOH eingelegt wurde, wurde der pn-Übergang in Sperrichtung angeschlossen, um einen elektrochemischen Ätzstopp durchzuführen. Die Klemmenspannung sollte nicht größer als 1.5 V gewählt werden, damit nicht wegen eines Metall-Siliziumkontaktes das Passivierungspotential zu klein wurde und der Wafer durchgeätzt wurde. Diese Spannung lag gerade unter der Wasserersetzungsspannung. Darüberhinaus wurde der electrochemische Ätzstopp nicht durch Wasserersetzung gestört. Nach diesem Vorgang wurden die Metall- und die Oxidschicht von der Vorderseite entfernt. Später wurde der Photoresist aufgetragen, der mittels 'direct-write-E-beam' Lithographie strukturiert wurde [161]. Nach dem Trockenätzen wurde der Rest des Photoresists entfernt und der Wafer gereinigt.

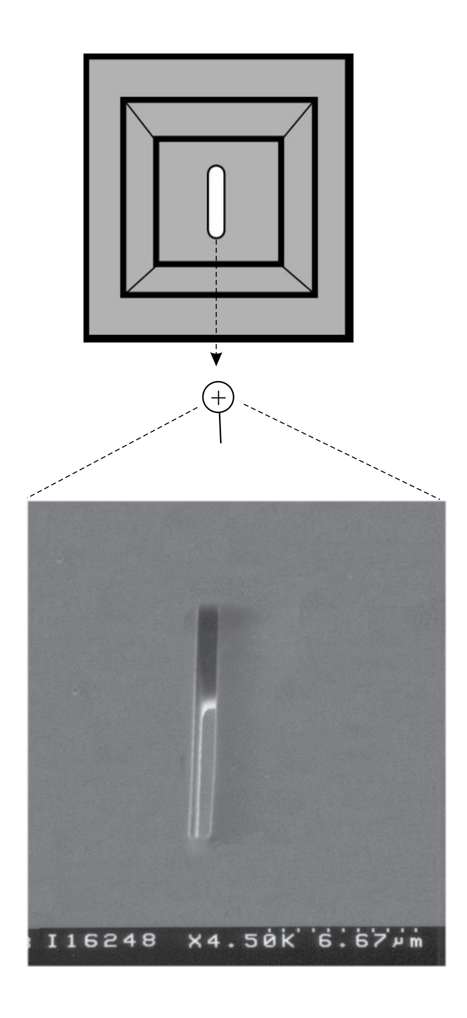


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung und REM-Aufnahme einer "geformten" Kapillare [160].

In Abbildung 7.3 ist eine hergestellte Kapillare in der Form einer Linie präsentiert. Die Kapillare ist ca. 4.5 μm dick; die Öffnung ist 8 μm lang und ca. 0.7 μm breit.

7.3 Mikrostrukturierungen

Abbildung 7.4 zeigt die Mikroskopieaufnahme einer Strukturierung, die mittels einer "geformten" Kapillare auf einem Photoresistsubstrat geätzt wurde. Hierzu wurden zwei Linien geschrieben, die durch unterschiedliche Ätzdauern entstanden. Die Verweildauer an der ersten Linie war 2.5 min. In der Nähe wurde eine zweite Linie mit einer größeren Verweildauer von 4 min geschrieben. Der Abstand zwischen den Linien betrug 0.5 μm.

In dem RKM-Aufnahme in Abbildung 7.4 ist zu erkennen, dass die Substratoberfläche geätzt ist. Die Ergebnisse des Experimentes können folgendermaßen zusammengefasst werden: Die Wechselwirkung der Sauerstoffradikale mit dem Polymersubstrat ist lokalisiert in einem Bereich, wo sich die Öffnung der Kapillare befand. Die Breite dieses Bereichs (FWHM) lag ca. bei 1 μm, was größer als die Kapillaröffnung ist (0,7 μm). Die Ursache dafür ist die Unterätzung des Polymersubstrates. Das weitere Wachstum der Strukturbreiten steigerte sich, klar erkenntlich mit steigender Ätzdauer.

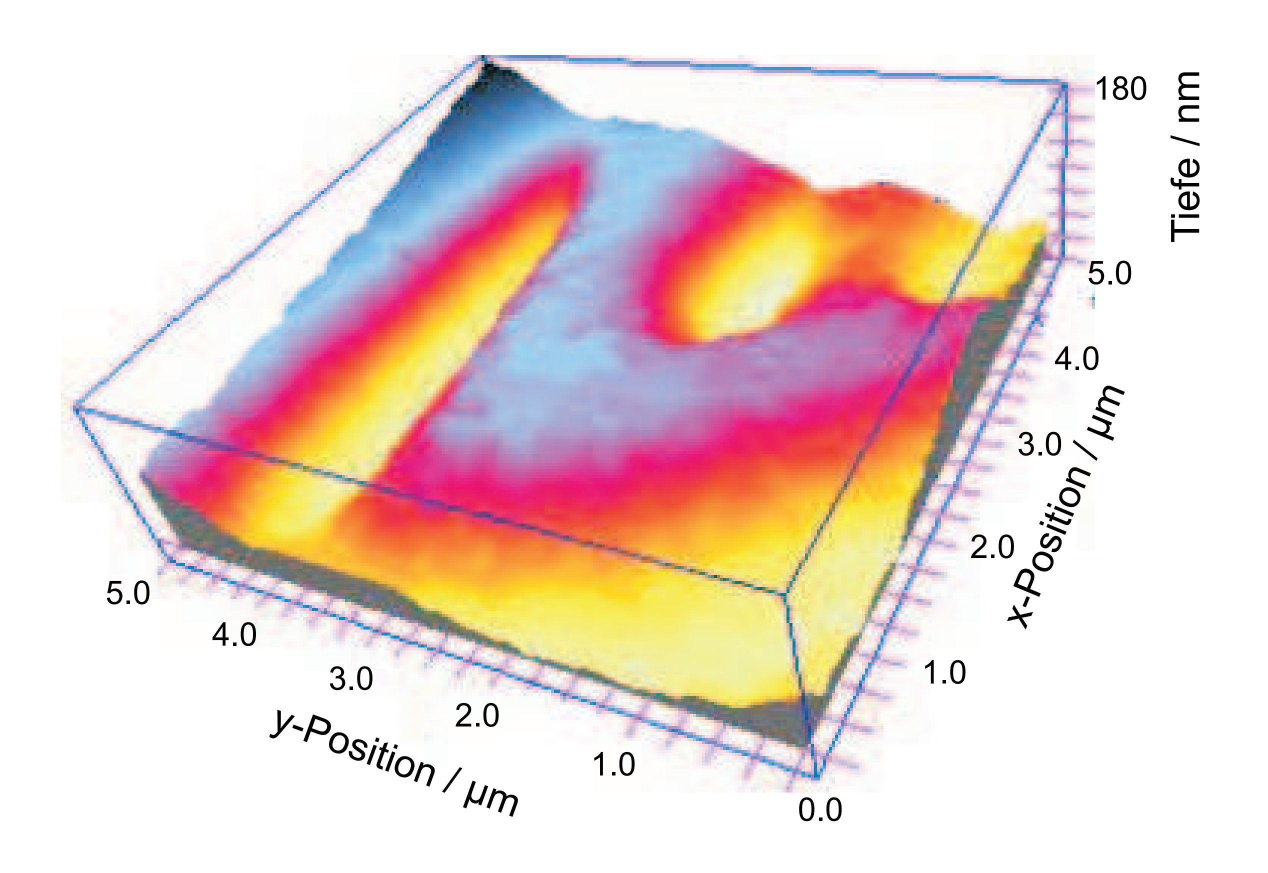


Abbildung 7.4: RKM-Aufnahme einer geätzten Struktur mittels einer rechteckigen Kapillare

Im nächsten Experiment wurde die Strukturierung des Photoresists mit einer Dicke von 220 nm durchgeführt. Hierzu wurde eine andere "geformte" Kapillare verwendet, die eine kreisförmige Struktur hatte. Abbildung 7.5 stellt eine RKM-Aufnahme dieser Strukturierung dar. Es sind drei verschiedene Vertiefungen an der Polymeroberfläche zu sehen, die durch verschiedene Ätzdauern entstanden sind. Hier betrug die Ätzdauer jeweils zwei, vier und sechs Minuten. Die Flussparameter der Arbeitsgase (O_2 und SF_6) und der Abstand zwischen der Austrittsröhre und der Kapillare blieben wie im letzten Experiment ungeändert.

Die Breite der ersten Vertiefung war kleiner als der Kapillardurchmesser und lag bei 0.8 μm. Die durchgeätzte zweite Öffnung hatte die Größenordnung des Kapillardurchmessers (1.2 μm). Die dritte Vertiefung zeigt eine deutliche Überätzung der Polymerschicht. Daraus ergab sich ein deutliches Seitenwachstum.

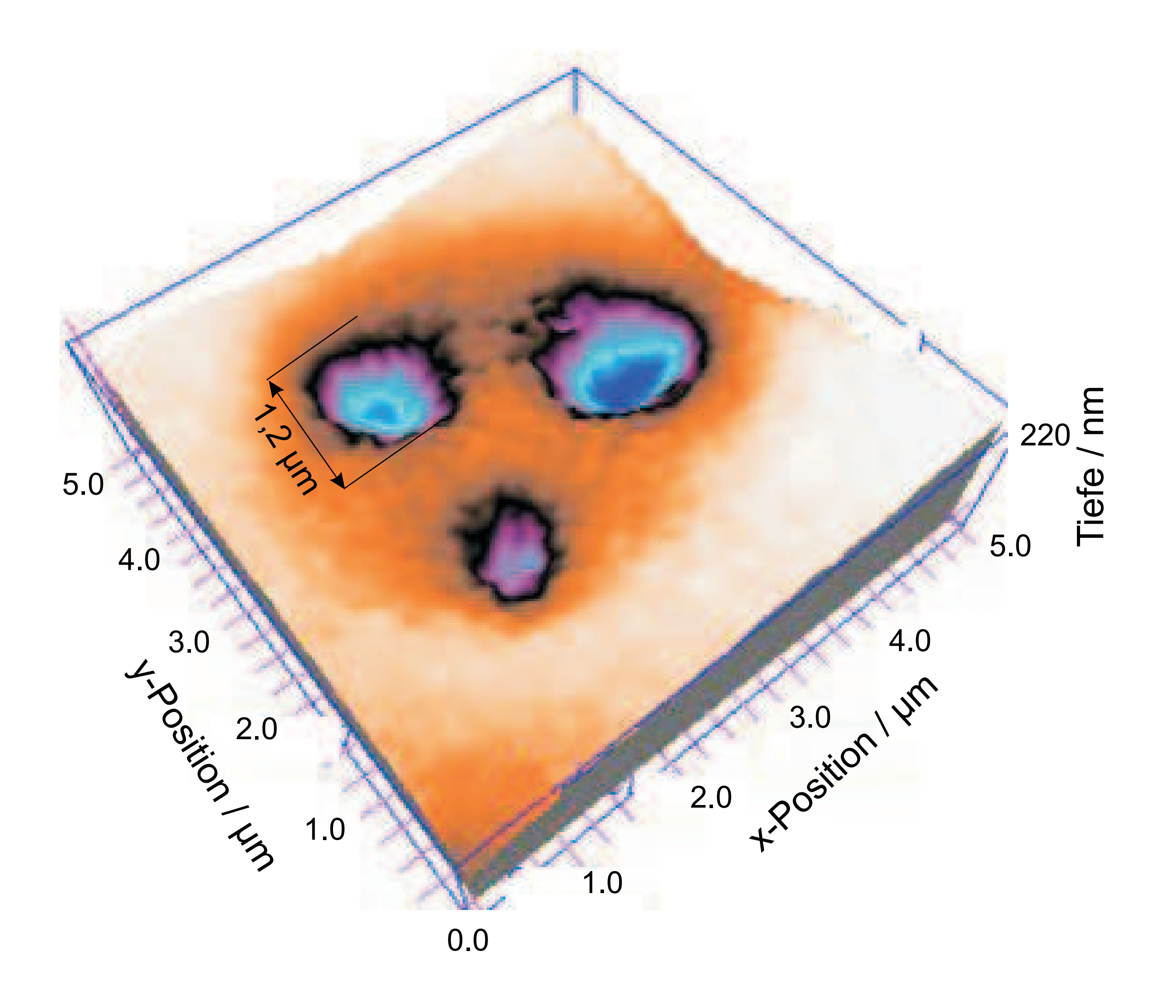


Abbildung 7.5: RKM-Aufnahme einer mittels einer kreisförmigen 'Kapillare' geätzten Struktur

7.4 Diskussion

Eins der Ziele dieser Arbeit war es, die Mikro- und Nanostrukturierung auf Polymerschichten mittels einer “geformten” Kapillare zu erzielen. Dafür wurden zuerst die “geformten” Kapillaren hergestellt. Es wurde demonstriert, dass eine “schnelle” Strukturierung möglich ist (einige Mikrometer/min.). Hierzu wurde auch gezeigt, dass die geschriebenen Linien nur geringfügig breitere Dimensionen besitzen als die Kapillaröffnung, wodurch eine maßhaltig präzise Strukturierung ermöglicht wird. Allerdings wurde auch eine Überätzung mit steigender Ätzdauer beobachtet. Diese Überätzung kann folgendermaßen erklärt werden: Reaktive Teilchen, die den Boden der geätzten Struktur erreichen, werden weiter an die Wand reflektiert, um dort eine chemische Reaktion auszuführen. Diese Reflexion vom Boden zur Wand ist die Ursache der Vergrößerung der Linienbreite.

Kapitel 8

Numerische Modellierung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Fragestellung bezüglich der Teilchenströmung innerhalb der langen zylindrischen Transportröhre und der Teilchenverteilung nach dem Verlassen der Röhre (Kapillare). Um solche Fragen zu beantworten, wurde ein Simulationsprogramm entwickelt. Der Vorteil der Simulation besteht darin, dass einige Parameter, die im Experiment nicht verändert werden können oder sich nicht einfach berechnen lassen, hier (in der Simulation) variabel dargestellt werden können oder sich durch Grenzbedingungen berechnen lassen. Dazu gehören viele Parameter, wie das Aspektverhältnis (L/R) oder die Winkelverteilung, deren Einflüsse mittels Simulation studiert werden können.

Um den Teilchenstrom durch die zylindrischen Röhren zu simulieren, wurde ein Computerprogramm in der "Maple 8" - Umgebung entwickelt. In diesem Kapitel wird das Programm detailliert erläutert: die Grundlagen der Monte-Carlo-Methode, die grundlegenden physikalischen Annahmen, die numerischen Methoden, der genaue Programmablauf u.s.w.. Die gewonnenen Ergebnisse der Simulation wurden, wenn möglich, mit Literaturdaten verglichen, um die Richtigkeit der Daten abzusichern. Die Berechnungen wurden mittels einem Pentium-IV-Computer mit 2.53 GHz Taktfreguenz durchgeführt.

8.1 Die Methode der Simulation

8.1.1 Die Monte-Carlo-Methode

Die bekanntesten Metoden zur Simulation der physikalischen Prozesse sind die Monte-Carlo-Methode (MCM) und die Molekulardynamische Simulation (MD) (molecular dynamics) [162]. Zur Zeit hat die MCM praktisch alle andere Methoden zur Simulation der Prozesse in der molekularen Dynamik des verdünnten Gases verdrängt [164]. Obwohl die MD Simulation genauere Ergebnisse als MCM bietet, erfordert sie mehr

Zeit und riesige maschinelle Ressourcen [165].

Die MCM ist schon lange Zeit bekannt. Darüberhinaus werden hier nur grundlegende Eigenschaften der Methode dargestellt. Tiefergehende Ausführungen zu diesem Thema sind z.B. in [163, 165, 166, 167] gegeben.

Die (MCM) kann als Methode zur Modellierung von Zufallszahlen definiert werden, deren Ziel ist, die speziellen Eigenschaften ihrer Verteilung zu berechnen [163]. Die Methode kann in drei Teile unterteilt werden:

1. Konstruktion der wahrscheinlichen Modelle verschiedener Prozesse.

2. Die Aufgaben der statischen Bewertungstheorie.

3. Die Modellierung der Zufallsgrößen mit dem aufgegebenen Gesetz ihrer Verteilung.

Die MCM erlaubt einen beliebigen Prozess zu modellieren, der sich von den zufälligen Faktoren beeinflussen lässt. Wenn es sich um reale physikalische Prozesse handelt, dann wird die MCM auch direkte Monte-Carlo-Methode genannt (DMCM) (direct simulation Monte Carlo method) [164]. In diesem Fall wurde die DMCM benutzt, um die direkte Methode der Teilchenbewegung durch die zylindrischen Röhren (Kapillaren) zu realisieren.

8.1.2 Algorithmus der direkten Monte-Carlo-Methode

In der DMCM wird der Zustand des Systems durch die Position $\overrightarrow{r_i}$ und die Geschwindigkeit $\overrightarrow{v_i}$ jedes Teilchens gegeben. Die Teilchen werden am Anfang ohne Wechselwirkung untereinander in Bewegung gesetzt. Das entspricht einer Änderung der Teilchenposition von $\overrightarrow{v_i}\triangle t$ für die Zeit $\triangle t$. Sollten die Teilchen die Grenze des physikalischen Volumens erreicht haben, wird ihre Flugbahn entsprechend der Randbedingungen geändert. Nach dem alle Teilchen in Bewegung gesetzt wurden, wird eine gegebene Anzahl zufällig für Kollisionen ausgewählt. Die Aufspaltung zwischen Strömung und Kollision entsteht nur dann, wenn das Zeitintervall $\triangle t$ ($\triangle t$ ist die Zeiteinheit im Simulationsprogramm) kleiner als die Zeit der Zwischenstöße der Teilchen τ ist:

$$\triangle t \leq \tau. \tag{8.1}$$

Jedes in der DMCM simulierte Teilchen präsentiert Tausende von Teilchen des physikalischen Systems. In diesem Sinn löst die DMCM die Boltzmann-Gleichung, in der die zufällige Auswahl aus der realen Geschwindigkeitsverteilung benutzt wird [168]. Diese Maßstabsänderung erlaubt die Simulation der großen Anzahl der realen Teilchen mittels viel kleinerer Anzahl der simulierten Teilchen.

8.1.3 Kollisionen

In der DMCM wird das Wechselwirkunspotential zwischen Teilchen als das Potential der nahen Wirkung dargestellt [168]. Um das System zu vereinfachen, werden die Moleküle des verdünnten Gases als 'harte Kugel' mit einem Durchmesser σ_m und Masse m_a betrachtet.

Das modellierte physikalische Volumen, in dem die Teilchen fliegen, wird in kleine Zellen geteilt. Das Volumen einer Zelle soll kleiner als $\bar{l}^3$ sein, wo $\bar{l}$ die mittlere freie Weglänge ist [164]. Befinden sich zwei Teilchen in einer Zelle, so können sie als Stoßpartner behandelt werden. Bei der Modellierung werden die Teilchen zu jedem Zeitintervall $\triangle t$, in dem sie sich innerhalb einer Zelle befinden, stochastisch als Stoßpartner gewählt. Aus der gaskinetischen Theorie ist bekannt, dass die Stoßwahrscheinligkeit für die 'harte Kugel' proportional zu ihrer Relativgeschwindigkeit ist. Zwei Teilchen i und j werden zusammenstoßen, wenn die Bedingung (8.2):

$$|\overrightarrow{v_i} - \overrightarrow{v_j}| > R v_r^{max}, \tag{8.2}$$

erfüllt wird. Hier ist v_r^{max} die lokale maximale Relativgeschwindigkeit und R ist eine Zahl, die in einem Interval [0,1) liegt. Aus der Bedingung 8.2 folgt, dass die Stoßwahrscheinlichkeit nur durch die Größe der Relativgeschwindigkeit bestimmt werden kann. Teilchen, die hintereinander fliegen, können auch zusammenstoßen, wenn die obengenannte Bedingung erfüllt ist.

Um die Geschwindigkeiten nach dem Stoß zu bestimmen, werden sechs Gleichungen benötigt. Der Energie- und Impulserhaltungssatz lösten nur vier Gleichungen (drei vom Impulserhaltungssatz und eine vom Energieerhaltungssatz). Zwei weitere Gleichungen werden durch die Randbedingungen und einer Voraussetzung, dass die Relativgeschwindigkeit nach dem Stoß homogen verteilt ist, bestimmt. Diese Voraussetzung scheint plausibel zu sein und dient als die beste Näherung für die "harte Kugel" bei niedrigen Dichten [169]. Jetzt bleibt die Frage, wie viel Stöße in einer Zelle in der Zeit $\triangle t$ passieren. Die Stoßrate (pro Volumen und Zeit) wird für die 'harte Kugel' im verdünnten Gas durch

$$\Lambda_s = \frac{1}{2} n^2 \pi \sigma^2 \langle v_r \rangle \tag{8.3}$$

gegeben. Hier ist n die Teilchendichte und $\langle v_r \rangle$ ist die mittlere Relativgeschwindigkeit der Teilchen. Es soll für jede Zelle und für jedes Zeitintervall $\triangle t$ die $\langle v_r \rangle$ berechnet werden, von der Λ_s abhängig ist. Anstatt dessen wird angenommen, dass ein Teil der Stoßkandidaten proportional zu $\langle v_r \rangle / v_r^{max}$ (s. Gl.8.2) ist. Die Anzahl der Stoßkandidaten (pro Volumen und Zeit) wird als $\frac{1}{2} n^2 \pi \sigma^2 v_r^{max}$ angenommen [168]. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn die maximale Relativgeschwindigkeit kleiner ist als eine voraussichtliche Größe der v_r^{max} [169].

8.1.4 Randbedingungen

Die DMCM benutzt verschiedene Arten von Randbedingungen. Dazu gehören spiegelnde Oberflächen, Wechselwirkung mit den Wänden u.a. [169]. Wenn das Teilchen die spiegelnde Oberfläche erreicht, kann es absorbiert werden oder reflektiert werden. Die Ursachen der Sorptionseffekte wurden im Kapitel 4 beschrieben.

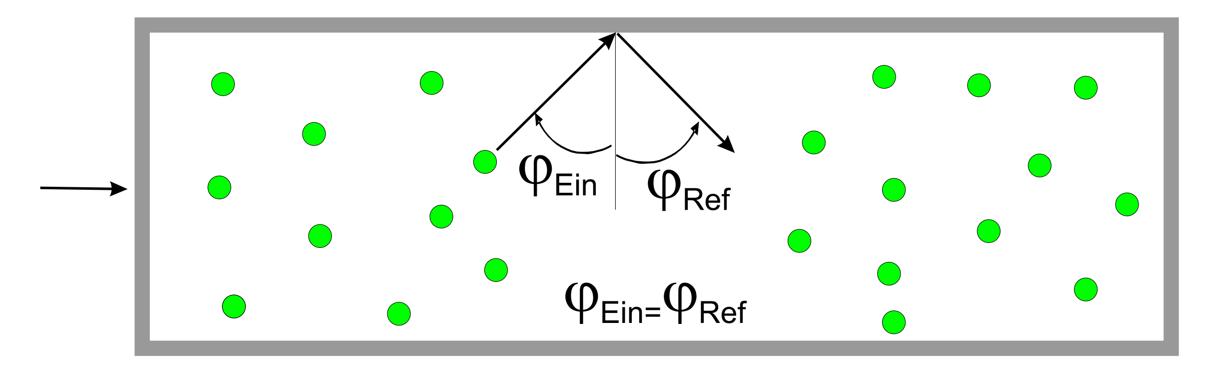


Abbildung 8.1: Spiegelnde Reflexion

Die Mechanik der Reflexion an der Rohrwand hängt sehr stark von deren Eigenschaften (Temperatur, Rauhigkeiten u.a.) ab. Im Falle der "idealen" Oberfläche (absolut glatte Oberfläche ohne Rauhigkeiten und defektfrei) würde der Einfallswinkel gleich dem Reflexionswinkel im einfachen Fall sein (Abb. 8.1).

Allerdings, die "ideale" Oberfläche ist nur eine Näherung. Um die Mikrorauhigkeiten der Oberfläche oder die Wandbedeckung mittels Trägergases (in diesem O_2 und SF_6) in der Praxis zu berücksichtigen, werden viele Modelle der Reflexion genutzt (z.B. Cosinus-Verteilung u.a.). Die Idee solcher Modelle liegt an der Abweichung vom Modell der spiegelnden Reflexion:

$$\varphi_{Ein} \neq \varphi_{Ref}, \tag{8.4}$$

wobei φ_{Ein} und φ_{Ref} die Einfalls- und Reflektionswinkel sind. Solche Abweichungen werden durch eine Funktion, die vom Einfallswinkel abhängig ist, bestimmt:

$$\varphi_{Ref} = f(\varphi_{Ein}) \ . \tag{8.5}$$

In der Praxis beschreibt man diese Abweichungen durch so genannte "diffuse Abstrahlung" (Abb.8.2): Die Teilchenstrahlrichtung ist proportional zum Cosinus des Winkels zwischen Flächennormale und Strahlrichtung (analog zum Lambert-Gesetz) [170]. Die Richtigkeit dieser Modelle konnte mehrmals für Teilchen im thermischen Gleichgewicht mit der Wandoberfläche bestätigt werden [171, 172]. Bei glatten Oberflächen wurden auch wenige Teilchen registriert, die von der Wand spiegelreflektiert wurden [171]. In der Arbeit von Voigt [16] wurden auch nur 10% der spiegelreflektierten Teilchen registriert. Dieser Anteil zeigte keine Auswirkung auf die Transmission der Teilchen.

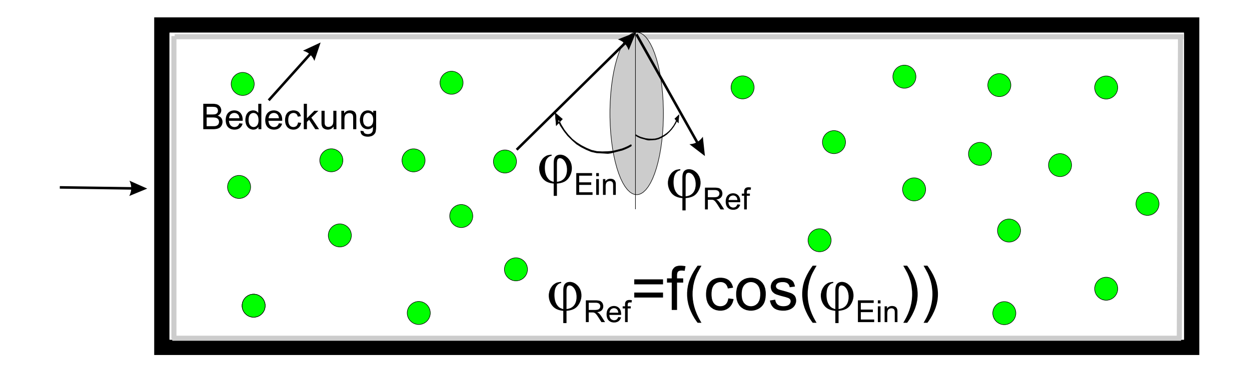


Abbildung 8.2: Diffuse Reflexion

8.1.5 Erzeugung von Zufallszahlen

Der Unterschied der MCM zu MD besteht in der Anwendung der Zufallszahlen mit dem aufgegebenen Gesetz ihrer Verteilung. Ein wesentlicher Bestandteil dieser stochastischen Modellierung ist die Erzeugung von Zufallszahlen. Da die Rechner selbst keine Zufallszahlen generieren können (bei definierten Angangsbedingungen wird eine Folge von erzeugten Zahlen immer wiederholt), ist es notwendig, einen Algorithmus für die Erzeugung einer Folge von Zahlen zu entwickeln (Generator), die gleichverteilt sind und deren stochastische Eigenschaften den "echten" Zufallszahlen gleichen. Solche Zahlenfolgen werden "Pseudo-Zufallszahlen" genannt. Pseudozufallsfolgen (-Zahlen, -Bits) sind algorithmisch erzeugte Folgen (Zahlen, Bits), die sich von zufälligen Folgen (Zahlen, Bits) nach bestimmten Kriterien nicht unterscheiden lassen.

Hierfür existieren mehrere theoretische Methoden, die Aussagen über die Qualität der Zahlenfolge bezüglich deren Zufälligkeit erlauben [173]. Die Folgen, die für stochastische Simulationen empfohlen werden, basieren auf der von D.H. Lahmer entwickelten Methode der linearen Kongruenz (linear congruential generator):

$$x_n = (a \cdot x_{n-1} + c) \cdot (mod\, m) \ . \tag{8.6}$$

Dieser Generator wird durch vier Parameter definiert: a, c, m und x_{n-1} (Tabelle 8.1). Diese rekursive Folge durchläuft bei geeigneter Wahl der ganzen Zahlen a, c und m alle Reste modulo m [174]. Bei geschickter Wahl der Parameter hat die Folge eine Periode $\approx m$ und ist durch statistische Tests praktisch nicht von einer gleichverteilten Zufallsfolge zu unterscheiden.

Zur Zeit ist die maximale Größe der ganzen Zahl m und damit die Periodizität der Folge auf Computersystemen stark begrenzt. Deswegen werden mehrere Folgen der linearen Kongruenzmethode miteinander kombiniert, um die Periodizität zu erhöhen.

Parameter	Name	Umfang
m	modulo	1,2..
a	Multiplikator	0,1,...,m-1
c	Inkrement	0,1,...,m-1
x_{n-1}	Startwert	0,1,...,m-1

Tabelle 8.1: Wechseldiapason der Parameter im Zufallsgenerator

8.2 Physikalische Annahmen

Hier, bevor der Programmablauf im einzelnen beschrieben werden soll, sollen alle physikalische Annahmen definiert werden, die bei der Simulation genutzt wurden. Im realen Experiment wurden nur zwei Gase (O_2 und SF_6) genutzt. Da der Fluss von SF_6 viel kleiner als der Fluss von O_2 war, wurde die Simulation nur für Sauerstoffatome vorgenommen. Das heißt, es wurden nur die Teilchenströme (von atomarem Sauerstoff) zwischen Plasmakammer und Austrittsröhre modelliert.

In der Simulation wurde ein Teilchenstrom durch eine lange zylindrische Röhre vorausgesetzt. Sollte ein Teilchen die Rohrwand treffen, wurden dann zwei Prozessen berücksichtigt:

1. Reflexion von der Wand. Die Reflexion wurde durch das Gesetzt der "diffusen Einströmung" (Cosinus-Verteilung) beschrieben, die im vorigen Unterkapitel beschrieben wurde.

2. Haftung an der Wand führte zum Teilchenverlust. Die Oberflächendiffusion, die als Transportweg der Teilchen dienen konnte, wurde vernachlässigt. Diese Annahme stimmt mit den aus dem Kapitel 4 gewonnen Ergebnissen überein. Die an der Wandoberfläche chemosorbierten Teilchen sind immobil. Deswegen ist der Diffusionsweg eines physisorbierten Teilchens in der Zeit bis zur Desorption zu gering, um bei typischen Strukturgrößen wirkungsvoll zu sein. Dies wurde auch in den Arbeiten [16, 175] bestätigt.

Es wurde ein molekularer Fluss simuliert. Hier bewegten sich die einzelnen Gasteilchen ohne Wechselwirkung untereinander, auf einer linearen Bahn zwischen den Rohrwänden fort.

In der Simulation des Teilchenstroms wurde die Wellennatur der Teilchen ausgeschlossen. Diese Annahme ist gerechtfertigt: Die De-Broglie-Wellenlänge eines Teilchens λ_{Br} wird durch

$$\lambda_{Br} = \frac{h_P}{mv}\,, \tag{8.7}$$

mit h_P dem Plank´schen Quantum und mv dem Teilchenimpuls, definiert. Für ein Sauerstoff-Atom, das mit der thermischen Geschwindigkeit fliegt, ergibt sich eine Wel-

lenlänge von 0.04 nm, was weit unterhalb der Abmessungen der verwendeten Aperturen liegt. Deswegen waren die Beugungseffekte zu vernachlässigen.

8.3 Programmablauf zur Simulation

Der Programmablauf zur Simulation des Teilchenstroms ist in der Abbildung 8.3 dargestellt. Ein Teilchen startete von einem zufälligen Ort der Eintrittsfläche der Transportröhre, mit einer zufälligen Anfangsrichtung. Die Anfangsbedingungen werden gemäß den im vorigen Kapitel beschriebenen Randbedingungen so berechnet, dass jeder Ort auf der Eintrittsfläche gleich wahrscheinlich ist. Daraus ergab sich das Gesetz der diffusen Einstreuung (Cosinus-Verteilung) für die Anfangsrichtungen. Ein Teilchen, das Geometrieelemente der Röhre erreichte, wurde anhand der geforderten Cosinus-Verteilung reflektiert. Der Treffpunkt mit der Wand wurde als der neue Ausgangspunkt des Teilchens gewählt. Das entsprach einer neuen zufälligen Flugrichtung, die nach der Cosinus-Verteilung berechnet wurde.Auf diese Weise wurde weiter berechnet, bis entweder das Teilchen durch die Eintrittsöffnung zurückreflektiert wurde oder durch die Austrittsöffnung transmittiert wurde. Danach wurde ein neues Teilchen, wie oben dargestellt, gestartet und dessen Weg verfolgt.

Jedes der modellierten Teilchen präsentierte eine Gruppe der realen Teilchen. Man stelle sich vor, in der Berechnung von Einzelteilchen würde die Bewegung eines Teilchen, über vielfache Kollisionen in einer langen Röhre, fast bis zum Ende berechnet, um dann schließlich doch durch Rekombination verloren zu gehen. Es wäre eine Vielzahl von Rechnungen angestrengt worden, ohne einen Beitrag zur Transmission zu erhalten. Durch die Anwendung eines Paketmodells wird dieser Overhead an Berechnungen vermieden [16]. Es wurde deswegen die Flugbahn eines Teilchenpakets mit einer bestimmten anfänglichen Anzahl durch die Transportröhre betrachtet, so wie die Flugbahn nur eines Einzelteilchens verfolgt wird.

Bei einer Kollision mit der Rohrwand wurde die Paketgröße um einen Faktor (1-γ), wo γ der Wandverlustkoeffizient ist, kleiner. Nach der Kollision bewegte sich das Restpaket in der neuen Richtung weiter. Hier geht die Tatsache ein, dass die Teilchenstromdichten mit $\sim 1 \cdot 10^{20}$ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ immens hoch sind. Daher ist die Vorstellung plausibel, dass auch eine sehr feine Diskretisierung von Raum und Zeit, die die Wirklichkeit sehr gut beschreibt, zur Bildung von großen Teilchengruppen führt. So wird eine große Anzahl von Teilchen in einem kurzen Zeitintervall aus der betrachteten Richtung auf ein kleines Flächenelement um den betrachteten Punkt treffen. Dort werden die Teilchen mit einer Wahrscheinlichkeit γ verloren gehen, also im statistischen Mittel der Anteil $(1 - \gamma)$ in der betrachteten Richtung weiterfliegen. Die Bahn der Pakete durch die Struktur wurde auf diese Weise verfolgt und der reduzierende Einfluss der Wandverluste berücksichtigt. Ein Paket, das die Struktur durch die Austrittsöffnung

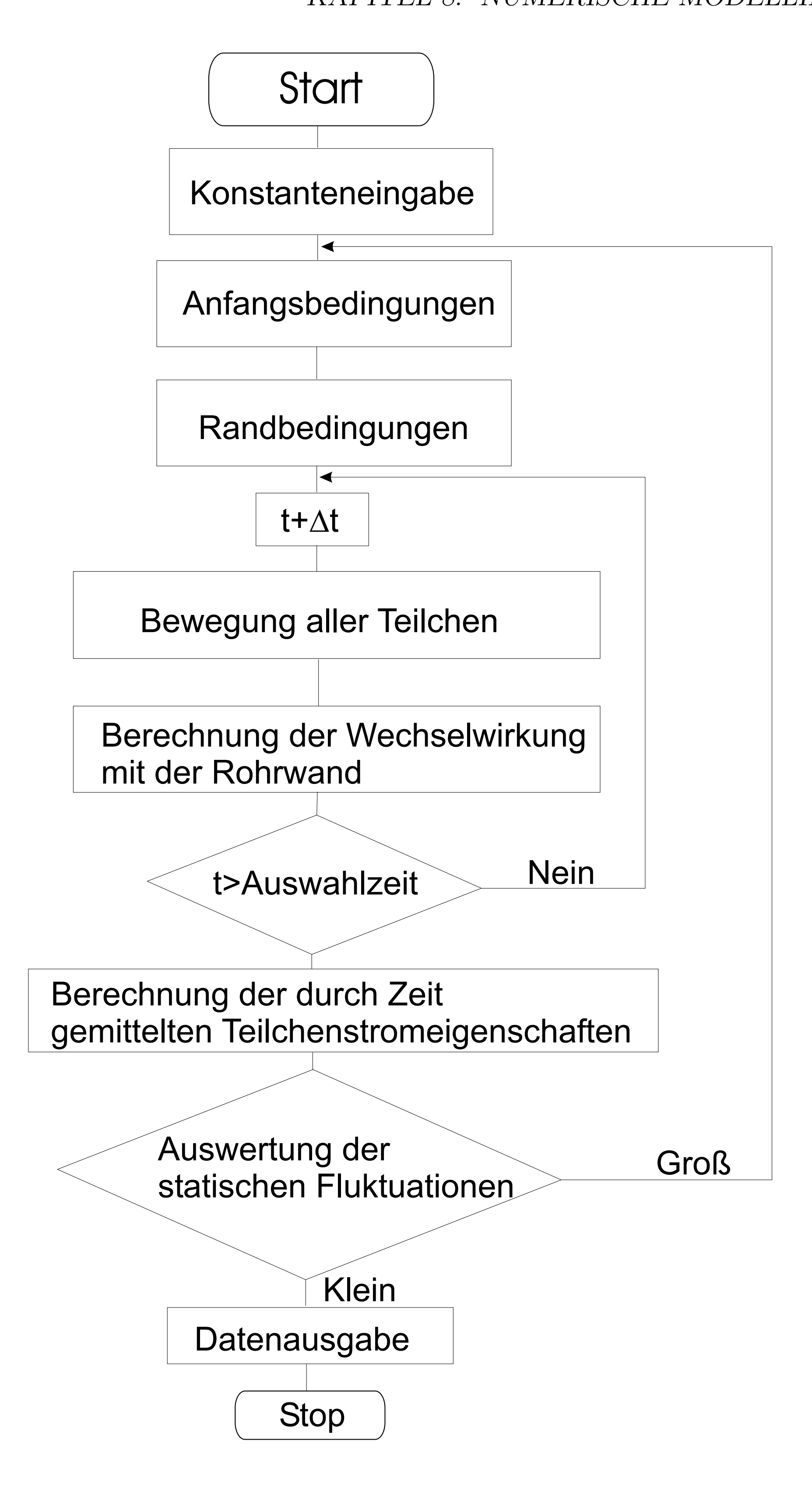


Abbildung 8.3: Programmablauf der Modellierung des Teilchenstroms mittels der direkten Monte-Carlo-Methode

verließ, wurde mit seiner Restgröße auf die Gesamttransmission addiert.

8.4 Strömungsberechnungen

In Abbildung 8.4 ist ein simuliertes Model präsentiert. Hier sind auch die wichtigsten Parameter, die in der Simulation benutzt wurden, aufgezählt. I_0 ist der Teilchenstrom am Einlass der Röhre; h ist der Abstand zwischen Austrittsröhre und Substrat; θ ist der Winkel zwischen Austrittsrichtung und Röhrenachse, $I(h, L/r, \theta)$ ist der Teilchen-

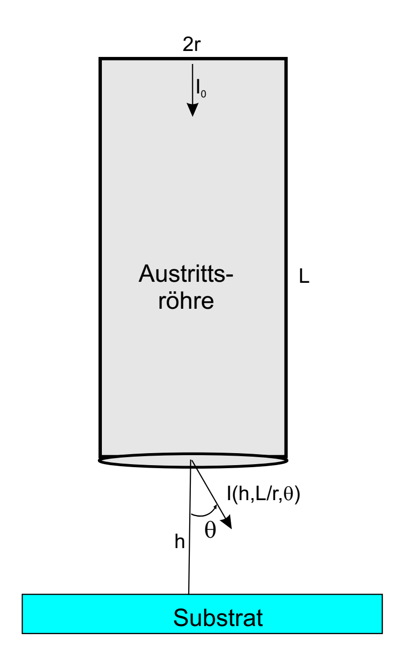


Abbildung 8.4: Das simulierte Modell mit Bezeichnungen

strom der transmittierten Teilchen im Abstand h vom Auslass (bei dem bestimmten Aspektverhältnis L/r), deren Flugrichtung einen Winkel θ mit der Röhrenachse bildet.

Wie schon im vorigen Unterkapitel beschrieben wurde, sollten die Anfangsbedingungen (Teilchenverteilung am Einlass der Röhre) bestimmt werden. Dafür kamen die Gauss´sche Normalverteilung und die gleichmäßige Verteilung in Betracht. Der Unterschied beider Verteilung für die transmittierten Teilchen ist in der Abbildung 8.5 präsentiert.

Wie aus dieser Abbildung zu sehen ist, wurde eine sehr kleine Abweichung ca. von 0.2 bis 0.5 % zwischen beiden Verteilungen festgestellt. Deswegen wurde im weiteren Verlauf die Gauss´sche Normalverteilung benutzt.

Um die Richtigkeit des Simulationsprogramms zu prüfen, wurden die Strömungsrechnungen für runde Röhren mit verschiedenen Aspektverhältnissen (AV) durchgeführt und mit verschiedenen Literaturdaten verglichen. Hier wurde als der Quotient das

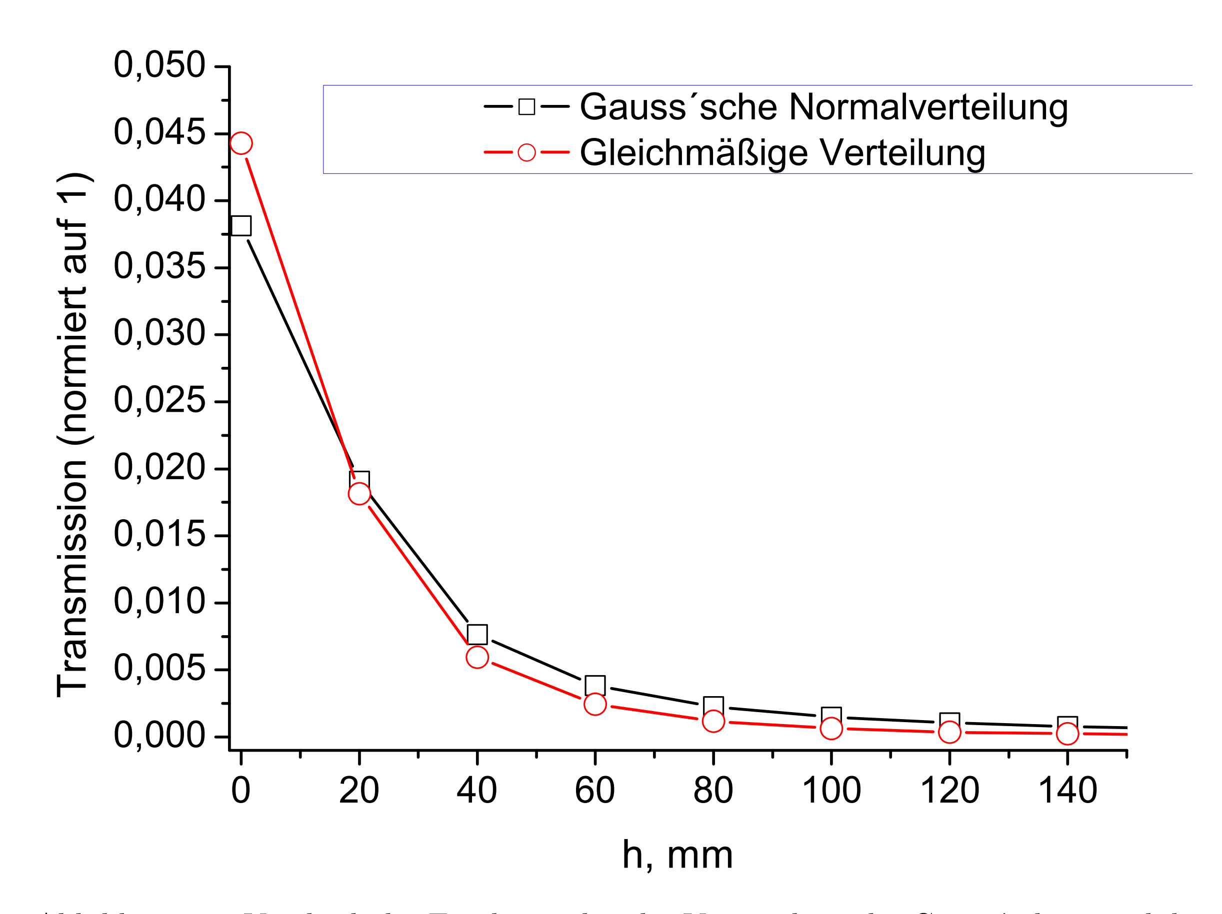


Abbildung 8.5: Vergleich der Ergebnisse bei der Verwendung der Gauss´schen- und der gleichmäßigen Verteilung für L/r=35.

Aspektverhältnis aus Länge und Durchmesser definiert. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 8.6 dargestellt. Es muss noch bemerkt werden, dass diese Daten ohne Verlustprozesse berechnet wurden. Wie aus der Abbildung zu sehen ist, nimmt die Transmission der Teilchen mit steigendem Aspektverhältnis sehr stark ab. So erreichen bei einem AV von 100:1 nur etwa 2% der Teilchen die Austrittsöffnung einer Röhre.

Der Vergleich der Simulationen dieser Arbeit mit den Ergebnissen anderer Autoren zeigt eine gute Übereinstimmung. Die in Abbildung 8.6 eingetragenen analytischen Näherungen von [74] und Clausing [176] sind Approximationen für kurze und lange Röhren. Daher ergibt sich in einem Bereich, mit Aspektverhältnissen zwischen 5:1 und 35:1, eine etwas größere Streuung der Daten. Im Vergleich mit den anderen Simulationen ist deutlich zu sehen, dass keine starke Abweichungen der hier ermittelten Daten festgestellt werden. Die vorgestellten Daten dieser Simulation deuten darauf hin, dass das geschriebene Programm zuverlässige Werte liefert und für andere Berechnungen benutzt werden kann.

Da im NANOJET-Aufbau die Transportröhre direkt auf die Kapillare mündete,

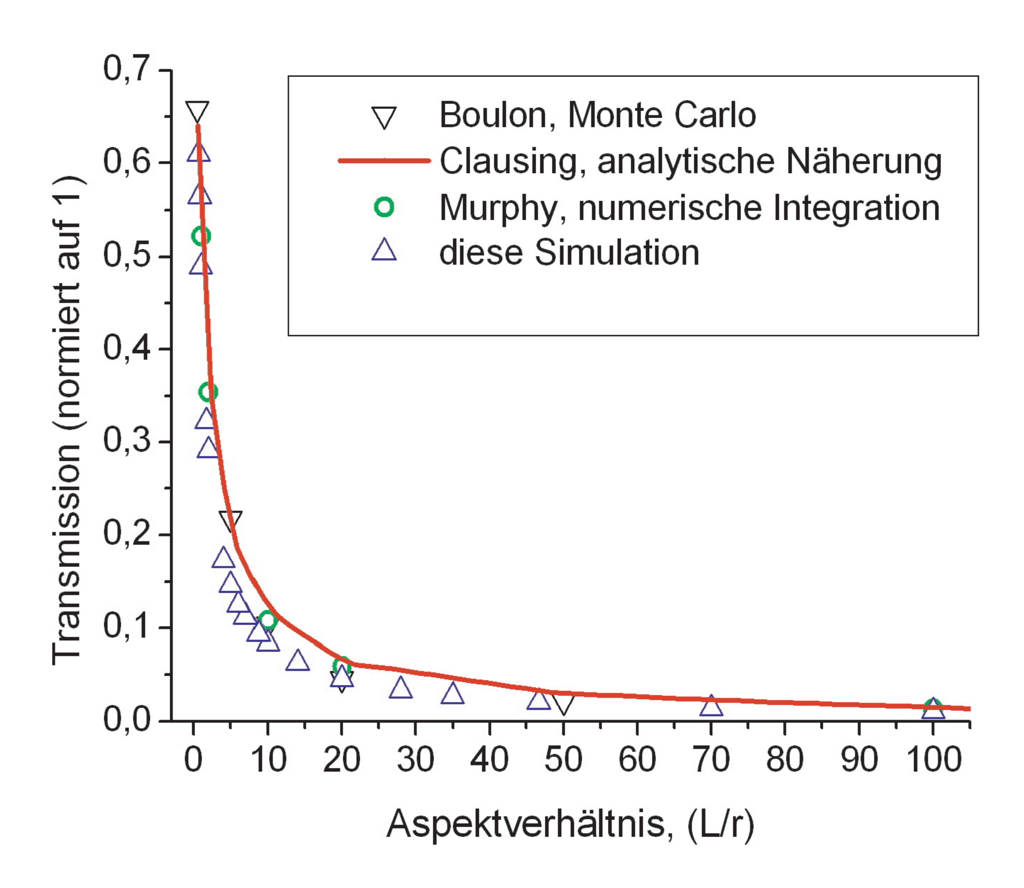


Abbildung 8.6: Vergleich der Simulationsergebnisse mit Literaturdaten. Quellen: Clausing [176]; Murphy [177]; Boulon [178].

wurde zuerst die Teilchenströmung innerhalb der langen Transportröhre mit einer Länge von ca. 700 mm simuliert.

In Abbildung 8.7 (oben) wird eine winkelabhängige Transmission der Teilchen für verschiedene AV gezeigt. Es ist deutlich die Strahlbildung der Teilchenströmung zu sehen. Die gesamte Intensität in den Winkelbereich um die Vorwärtsrichtung ($\theta = 0$) ist viel höher als in seitlicher Richtung. Direkt (ohne Wandstöße) transmittierte Teilchen werden durch die lange Röhre in einem engen Winkelbereich ausgeblendet. Der direkte Sichtwinkel von Einlass zu Auslass der Röhre ist proportional zu $(AV)^{-1}$ (bei kleinen θ). Je größer das Aspektverhältnis ist, umso kleiner wird der Sichtwinkel, was die Ergebnisse der Simulation beweisen. Für ein Verhältnis 10:1 ergibt sich ein Sichtwinkel von ca. 6 Grad.

Für die Ausbreitung der Teilchen in die seitliche Richtung nach dem Verlassen der Röhre sind hauptsächlich die Wandkollisionen verantwortlich. Erleidet ein Teilchen die Wandkollision, wird es aufgrund des Cosinus-Gesetzes der diffusen Re-Emission reflektiert. In der Arbeit [16] wurde bewiesen, dass der in den Winkelbereich $\pm arctan(AV^{-1})$ transmittierte Strahl hauptsächlich aus direkten Teilchen besteht.

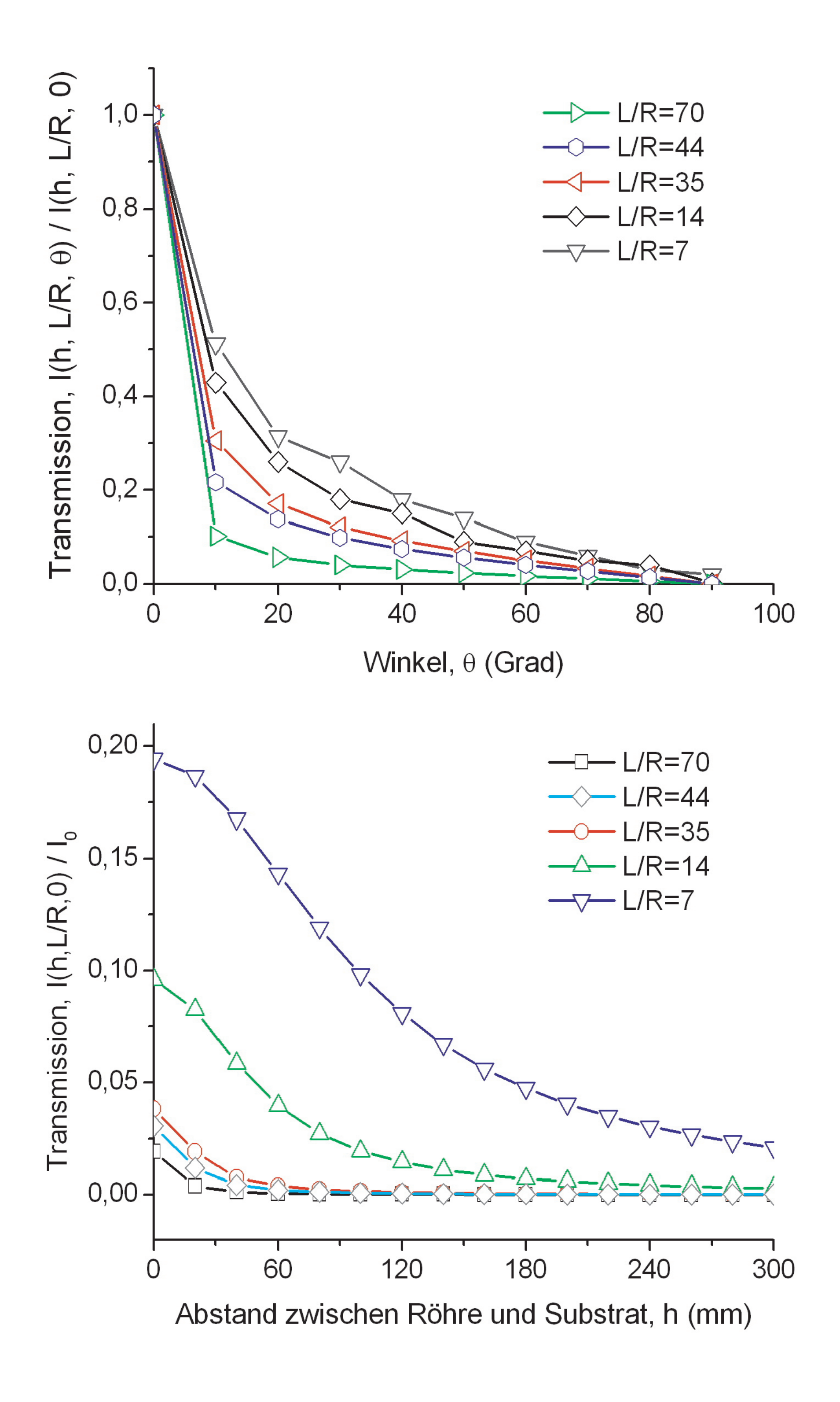


Abbildung 8.7: Normierte Transmission als Funktion des Winkels (oben) und als Funktion des Abstandes zwischen Röhre und Substrat (unten) für verschiedene Aspektverhältnisse

Die normierte Transmission (bezogen auf die Teilchenstromdichten am Einlass der Röhre) der Teilchen für verschiedene Abstände zwischen Austrittsöffnung der Röhre und Substrat ist in Abbildung 8.7 (unten) zu sehen. Hier wurde das AV variiert, in dem der Radius der Röhre von 10 mm bis 100 mm geändert wurde. Es ist deutlich die Strahlbildung der Teilchenströmung zu erkennen. Die Intensität der transmittierten Teilchen ist sehr stark vom AV abhängig für kleine Abstände h ($h \leq 100$ mm). Für größere Entfernungen des Substrates ($h > 100$ mm) senkt sich die Intensität für alle AV gleichmäßig bis zu 0. Es ist zu sehen, dass beim Verlassen der Röhre ($h = 0$) nur ca. 2% der Teilchen bei einem Aspektverhältnis 70:1 transmittiert werden . Maximale Transmission (ca. 20%) wurde in diesem Fall bei einem Aspektverhältnis 7:1 erreicht.

Nach der Simulation des Teilchenstroms durch die Transportröhre wurden gleiche Berechnungen auch für die Kapillare durchgeführt. Für die Eingangsbedingugen für die Kapillare wurden die Daten angenommen, die dem Verlassen der Transportröhre entsprachen. Das bedeutet, es wurden die Daten entnommen, die dem Fall $L/R = 44$ und $h = 0$ mm entsprachen. Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Abbildung 8.9 präsentiert. Die Kapillare hatte eine konisch zusammenlaufende Form, die nur am Endstück zylindrisch war. Die schematische Skizze der Kapillare ist in Abbildung 8.8 dargestellt.

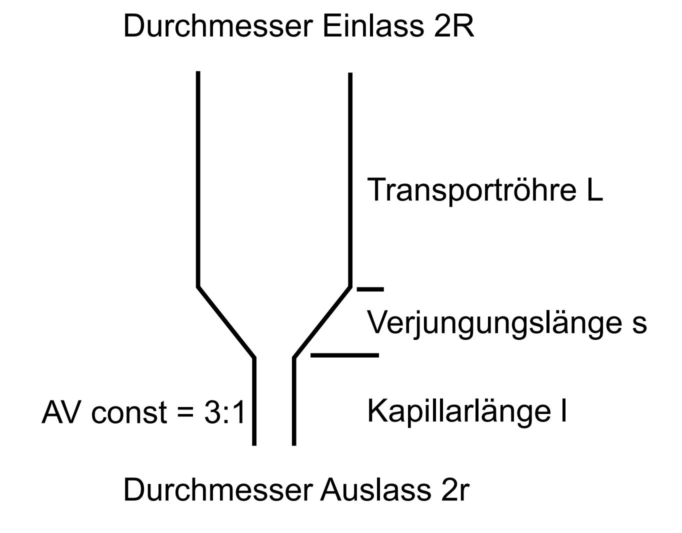


Abbildung 8.8: Schematische Skizze mit Bezeichnungen

Darüberhinaus musste auch noch berücksichtigt werden, dass die Verjüngungslänge der Kapillare s (in diesem Fall 20 mm) einen großen Einfluss auf die Teilchentransmission hatte. Die Simulationen bezüglich dieser Fragestellung wurden in [16] durchgeführt und ergaben, dass ca. 65% aller durch die Transportröhre transmittierten Teilchen aufgrund der Verjüngung zurückgestreut werden.

Abbildung 8.9 stellt die Simulationsergebnisse der Teilchenverteilung für die Kapillare dar. Hier ist zu sehen, dass die maximale Transmission der Teilchen bei 0.29%

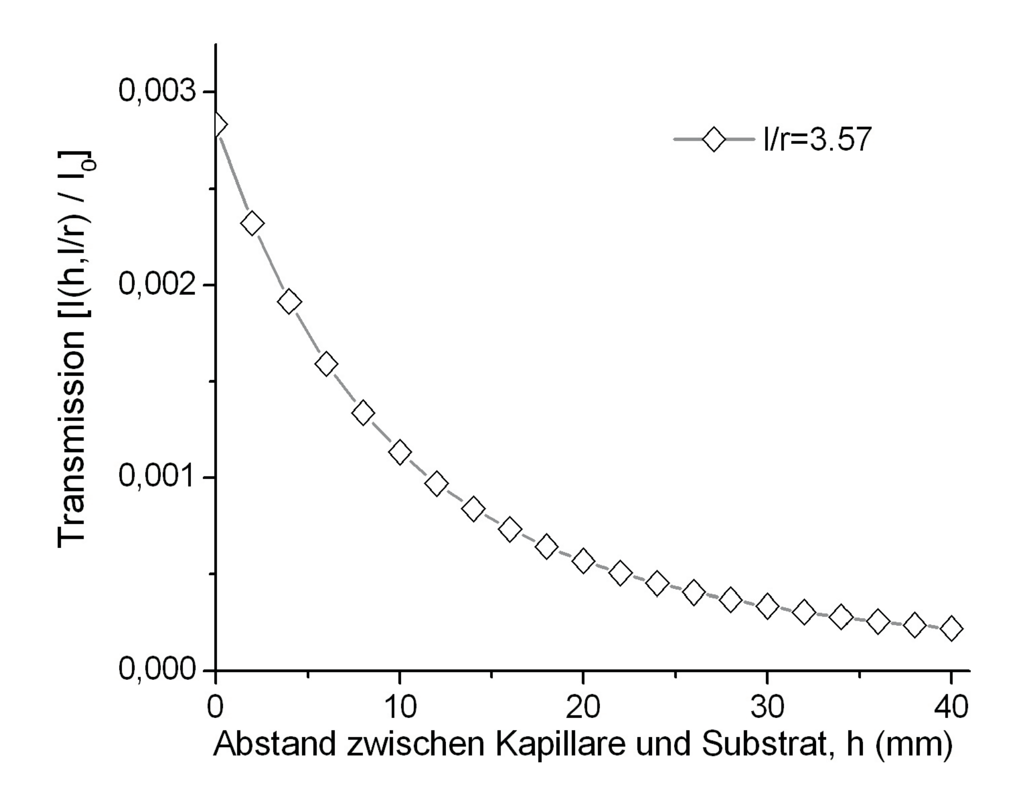


Abbildung 8.9: Verteilung der transmittierten Teilchen für die Kapillare

liegt.

8.5 Analyse simulierter und experimenteller Daten

Um die in diesem Kapitel simulierten Daten genauer Prüfung zu unterziehen, sollte man sie mit den experimentellen Daten vergleichen. Dazu musste der maximale Winkel θ_{max} den experimentellen Daten entnommen werden. Dieser Winkel bildete die Flugrichtung der in der Ätzreaktion beteiligten Teilchen mit der Kapillarwand.

Wie schon im Kapitel 2 beschrieben, wurden zwei Ätzmechanismen in den Experimenten vom Photoresistätzen registriert: direktes und diffusives Ätzen. Aus der Abbildung 2.6 (b) (Abbildung 2.6 (b) entspricht dem optimalen Abstand h, bei dem die maximale Ätzrate erzielt wurde) kann der maximale Winkel θ_{max} berechnet werden, wobei man nur das direkte Ätzen berücksichtigt. Nach Einsetzen aller Daten ergibt sich der maximale Winkel θ_{max} von ca. 16°. Daraus folgt, dass in der Ätzreaktion beteiligte Teilchen unter einem Winkel von ca. 16° die Kapillare verlassen.

In Abbildung 8.10 sind die simulierten Ergebnisse sowohl in kartesischen (a) als auch in Polarkoordinaten (b) präsentiert. Die Abhängigkeit für Polarkoordinaten wurde für den Fall $h = 1.5\,\text{mm}$ entnommen, bei dem die maximale Ätzrate erreicht wurde. Aus

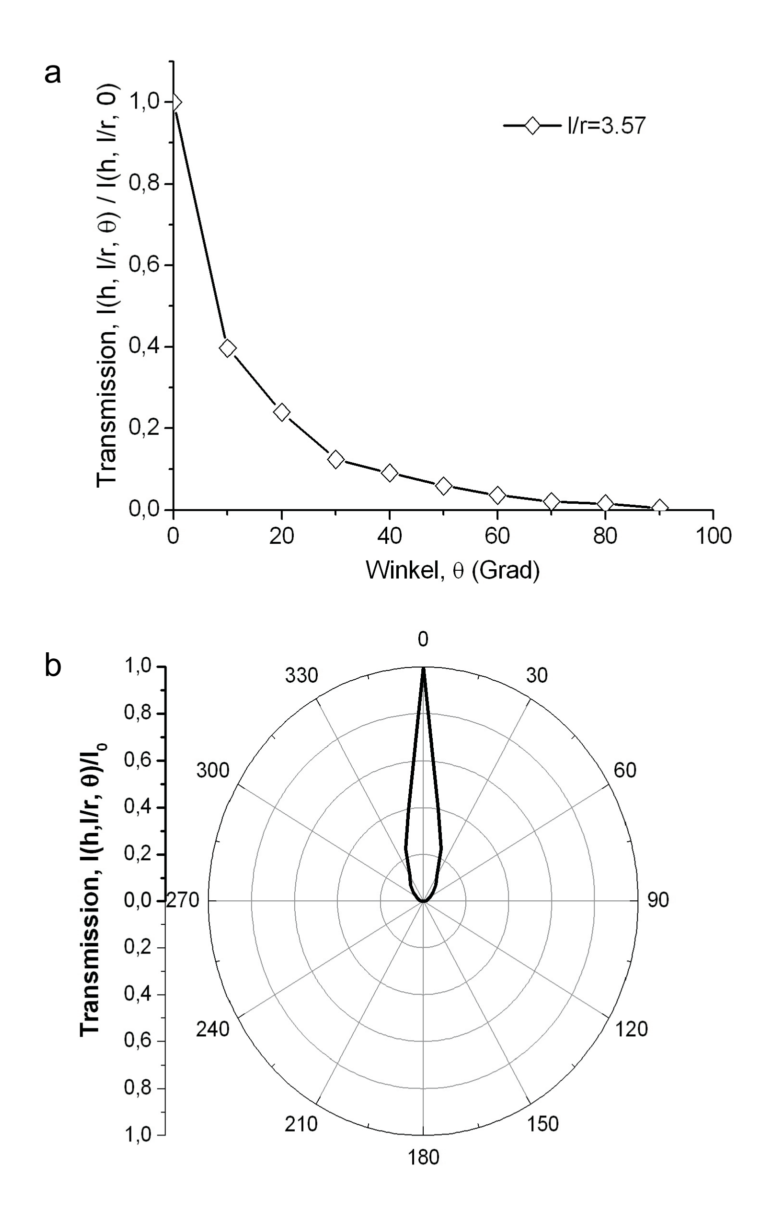


Abbildung 8.10: Winkelverteilung der transmittierten Teilchen für die Kapillare in kartesischen- (a) und in Polarkoordinaten (b).

der Abbildung 8.10 (a) ist zu erkennen, dass ca. 70% aller transmittierten Teilchen unter einem Winkel von 16° herausfliegen. Und nur ca. 30% der austretenden Teilchen fliegen aus der Kapillare unter einem Winkel $\theta_{max} \geq 16°$ heraus.

Aus der Analyse experimenteller und simulierter Ergebnisse kann man folgende plausible Schlussfolgerung ziehen: Die aus der Kapillare fliegenden Teilchen unter dem Winkel $\theta \leq 16°$ sind hauptsächlich an der Ätzreaktion beteiligt. Alle anderen Teilchen unter $\theta > 16°$ haben nur einen sehr kleinen Einfluss auf den Ätzprozess.

8.6 Diskussion

Es lag ein großes Interesse am Verhalten der atomaren Teilchen in der langen zylindrischen Transportröhre vor, die sich zu einer kleinen Austrittsröhre verjüngt. Hierzu wurde ein selbstentwickeltes Simulationsprogramm eingesetzt, das den Teilchenstrom modelliert. Dabei wurden die wichtigsten Verluste der Spezies, die im Kapitel 4 beschrieben wurden, berücksichtigt. Ebenfalls wurde die Wandpassivierung durch das Trägergas (SF_6 und O_2) berücksichtigt. Dieser Effekt spielt eine sehr große Rolle für die Genauigkeit und ist viel realistischer als die Simulation, die in [16] präsentiert wurde.

Die Simulation wurde sowohl für die Transportröhre als auch für die Kapillare durchgeführt. Das Ergebnis dieser Simulation ist, dass die Transmission der Teilchen in dem experimentellen Aufbau für das System Transportröhre-Kapillare 0.29% beträgt. Nach der Analyse der experimentellen und modellierten Ergebnisse kann gefolgert werden, dass die Teilchen, die hauptsächlich für das Ätzen verantwortlich sind, unter einem Winkel $\theta \leq 16°$ austreten. Alle anderen Teilchen, die unter einem Winkel $\theta > 16°$ aus der Kapillare austreten, haben fast keinen Einfluss auf den Ätzprozess. Das Polymersubstrat wird also fast ausschließlich durch die Teilchen, die gebündelt unter kleinem Öffnungswinkel aus der Kapillare austreten, geätzt. Dadurch wird eine Mikro- oder Nanostrukturierung nur durch Radikale, ohne Ionenbeschuß und damit ohne Oberflächenschädigungen, ermöglicht.

Kapitel 9

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Aspekte der Erzeugung von Radikalen mittels eines Plasmas, ihrem Transport im Downstream und der Wechselwirkung mit verschiedenen Substraten untersucht.

Zunächst wurde mit der Optimierung der Flussparameter in der Plasmaquelle begonnen, die eine hohe Dichte reaktiver Teilchen (Radikale) für die weiteren Experimente zur Verfügung stellen sollte. Dazu wurden die jeweiligen Ätzraten gemessen, worüber die Radikaldichten am Substrat bestimmt werden konnten. Dabei wurde der Abstand zwischen der Austrittsröhre und dem Substrat optimiert, um maximale Äztraten erzielen zu können.

Es ist möglich gewesen, Verluste von Radikalen bei der Strömung durch lange zylindrische Röhren zu analysieren. Die Verlustmechanismen wurden präsentiert und durch mathematische Gesetze beschrieben. Die Anwendung dieser Gesetze sowie die geeignete Wahl der Flussparameter der verwendeten Arbeitsgase O_2 und SF_6 ermöglichte den Transport der reaktiven Teilchen von der Plasmakammer zum Substrat durch eine bis zu 700 mm lange Transportröhre. Dabei wurden Ätzraten von 73.5 nm/min erzielt. Die in der Literatur beschriebene Meinung, dass Radikale grundsätzlich schnell reagieren und daher kurzlebig sind ($\sim 10^{-10}$ s [179]), wurde nicht bestätigt. Es konnten Bedingungen eingestellt werden, unter denen freie Radikale Lebensdauern von bis zu 1 sec hatten.

In dieser Arbeit wurde zum größten Teil Photoresist als Substrat für die Ätzexperimente verwendet. Für das Ätzen des Resists wurden die Atome des Fluors und des Sauerstoffs im Grundzustand als verantwortlich identifiziert. Durch Experimente und durch Ergänzung von Literaturdaten wurde die Annahme bestätigt, dass Sauerstoffradikale mit Unterstützung von Fluorradikalen für die hohen erzielten Ätzraten verantwortlich sind. Die Beimischung von Fluor in einem Sauerstoffplasma führt zu einer Verringerung der Aktivierungsenergie für die Ätzreaktion gegenüber Verwendung reinen Sauerstoffs [60, 72].

Nach Optimierung aller experimentellen Parameter wurde der Aufbau genutzt, um effizient Strukturierungen von Polymersubstraten durchzuführen. Dabei wurden "geformte Kapillaren" (mikrostrukturierte Aperturen) eingesetzt. Die Herstellung der Aperturen erfolgte durch einen elektrochemischen Ätzstop-Prozess. Die typische Größe der unter Verwendung der "geformten Kapillaren" geätzten Strukturen waren einige Mikrometer, entsprechend den Öffnungsdurchmessern der Kapillaren.

Es wurde ein Simulationsprogramm entwickelt, welches den Transport der reaktiven Teilchen in der langen Transportröhre simulierte. Es wurde sowohl die Transmission der Teilchen in der Transportröhre und der Kapillare als auch ihre Winkelverteilung nach dem Verlassen der Kapillare berechnet. So ergab sich eine Transmission der Teilchen in der Transportröhre (L=700 mm, L/R=44) in Höhe von 2.6 %. Die Transmission der Teilchen mit zusätzlicher Kapillare nach der Transportröhre (l/r=3.57) lag unter 0.29%. Das Aspektverhältnis der Röhren hat dabei einen sehr starken Einfluss. Mit einem steigenden Aspektverhältnis nahm die Transmission exponentiell ab. Es wurde die plausible Schlussfolgerung gemacht, dass bei den verwendeten Geometrien die transmittierten Teilchen, die hauptsächlich für den Ätzprozess des Polymers verantwortlich sind, in einem Winkelbereich von kleiner 16° aus der Kapillare austreten. Alle andere transmittierten Teilchen mit $\theta > 16°$ haben fast keinen Einfluss auf den Ätzprozess.

Die geschaffene experimentelle Infrastruktur wurde genutzt, um auch biologische Objekte zu behandeln und zu untersuchen. Hierfür wurde eine Methodik entwickelt, die eine dreidimensionale Darstellung des Zellinneren erlaubt. Dies wurde durch die kontrollierte Abtragung von Material aus der Zellmembran durchgeführt. Die Zellen wurden vor der Behandlung mittels konventioneller Präparationsmethodik entwässert und getrocknet, wie sie für mikroskopische Untersuchungen im Fachbereich Biologie üblich ist. Die Abtragung der Zellmembran erfolgte mittels Sauerstoffradikalen, die durch eine hohle Spitze lokalisiert zum Ort der Reaktion transportiert wurden. Die gleiche Hohlspitze diente als Scherkraftsensor in dem zur Bildgebung eingesetzten RKM. Das entwickelte Verfahren ermöglicht es nun erstmals, schonend Zellen zu öffnen und die innen liegenden Organellen weiter zu untersuchen. Als Nachweis für weitere Verwendungsmöglichkeiten des NANOJET-Verfahrens wurde auch Knochenmaterial behandelt. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen klar, dass das Verfahren für vielfältige biologische Materialien verwendbar ist und somit nun ein weiter Anwendungskreis in der Biologie und Medizin offen steht.

Ausblickend wäre in naher Zukunft eine weitere Entwicklung der Untersuchungen in biologischen Zellen möglich. In Zellen, die mit dem NANOJET-Verfahren geöffnet wurden, könnten einzelne Organellen identifiziert werden. Dies ist nur aufgrund der Erhaltung ihrer Morphologie möglich. Dann können in einem zweiten Schritt immunologische Nachweisverfahren so angepasst werden, dass der Nachweis von organellenspezifischen Markern im Elektronenmikroskop möglich ist.

Literaturverzeichnis

[1] I.W. Rangelow: *Deep etching of silicon*, Politechnica Breslau (1996), ISBN 83-7085-254-8

[2] P.M. Petroff: *Kinetics of Ordering and Growth at Surface*, Planum Press, New York (1990)

[3] R.E. Scholten, J.J. McClelland, E.C. Palm, A. Garvin, R.J. Celotto: *Nanostructure fabrication via direct writing with atoms focused in laser fields*, J. Vac. Sci. Technol. B12 (1994), 1847

[4] R. Kassing, R. Käsmaier, I.W. Rangelow: *Lithographie der nächsten Generation*, Physikalische Blätter 56, Heft 2 (2000), 31

[5] M. Sundaram, S.A. Chalmers, P.F. Hopkins, A.C. Gossard: *New quantum structures*, Science 254 (1991), 1326

[6] A. Iline: *Präparation und Analyse von Silizium und Gold-Nanostrukturen auf dielektrischen Oberflächen*, Dissertation, Universität Kassel (1999)

[7] H.W.P. Koops, J. Kretz, M. Rudolph, M. Weber, G. Dahm, K.L. Lee: *Characterization and application of materials grown by Electron-Beam-Induced Deposition*, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994), 7099

[8] W. Noell, M. Abraham, K. Mayr, A. Ruf, J. Barenz, O. Hollricher, O. Marti, P. Güthner: *Micromachined aperture probe tip for multifunctional scanning probe microscopy*, Appl. Phys. Lett. 70 (1997), 1236

[9] O. Rudow: *Modellierung und Charakterisierung von Wellenleitersensoren für die optische Nahfeldmikroskopie*, Dissertation, Universität Kassel (2001)

[10] S.T. Davies, B. Khamsehpour: *Focused ion beam machining and deposition for nanofabrication*, Vacuum 47 (1996), 455

[11] P.G. Blauner, J.S. Ro, Y. Butt, J. Melngailis: *Focused ion beam fabrication of submicron gold structures*, J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989), 609

[12] J.A. Stroscio, D.M. Eigler: *Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope*, Science 254 (1991), 1319

[13] Y. Kim, C.M. Lieber: *Machining Oxide Thin-Films with an Atomic Force Microscope: Pattern and Object Formation on the Nanometer Scale*, Science 257 (1992), 375

[14] S. Hu, S. Alfmeyen, A. Hamidi, B. Spangenberg, H. Kurz: *Novel approach to atomic force lithography*, J. Vac. Sci. Technol. B16 (1998), 1983

[15] T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, L. Samuelson: *Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 66 (1995), 3627

[16] Voigt: *Untersuchung des Transportes plasmaerzeugter Radikale durch enge Aperturen und deren Wechselwirkung mit einem Festkörper*, Dissertation, Universität Kassel (2001)

[17] G. Bachmann: *Anwendungen der Nanotechnologie: Spitzentechnologie mit Nanowerkzeugen SXM*. Herausgeber: VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien, Düsseldorf (1996)

[18] P.M. Petroff, A.G. Gossard, W. Wiegmann: *Structure of AlAs-GaAs interfaces grown on (100) vicinal surfaces by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. 45 (1984), 620

[19] M. Zhang, D. Bullen, S.-W. Chung, S. Hong, K.S. Ryu, Z. Fan, C.A. Mirkin, C. Liu: *A MEMS nanoplotter with high-density parallel dip-pen nanolithography probe arrays*, Nanotechnology 13 (2002), 212

[20] S. Hong, J. Zhu, C.A. Mirkin: *Multiple ink nanolithography: Toward a multiple-pen nano-plotter*, Science 286 (1999), 523

[21] R.D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C.A. Mirkin: *'Dip-Pen' nanolithography*, Science 283 (1999), 661

[22] A. Lewis, Y. Kheifetz, C. Sukenik: *Fountain pen nanochemical: Atomic force control of chrome etching.*, Appl. Phys. Lett. 75 (1999), 2689

[23] Y. Xia, G.M. Whitesides: *Soft Lithography*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 37 (1998), 550

[24] http://www.tigasg.de/dvd.htm

[25] J. Voigt, B. Reinker, G. Mariotto, I. Shvets, P. Güthner, H. Löschner, I.W. Rangelow: *Nanojet: Nanostructuring via a downstream plasmajet*, J. Vac. Sci. Technol. B17 (1999), 2764

[26] J.Seidel, B. Wende: *Bergmann, Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 5, Herausgeber: W. Raith, Berlin, New York: Walter de Gruyter (1992), ISBN 3-11-010978-6

[27] F.F. Chen: *Introduction to Plasma Physics*, Plenum Press, New York, London (1974)

[28] E. Nasser: *Fundamentals of Gaseous Ionisation and Plasma Electronics*, Wiley-Intersience, New York, London, Sydney, Toronto (1971)

[29] F. Becker: *Untersuchung kalter Plasmen durch energieaufgelöste Massenspektroskopie zur Bestimmung der Ionenenergieverteilung*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Kassel (1995)

[30] B. Chapman: *Glow discharge processes*, John Wiley & Sons New York (1980), ISBN 0-471-07828-X

[31] www.plasmas.org/basics.htm

[32] R. Tull: *Bergmann, Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik: Elektrolytische Flüssigkeiten*, Band 5, Herausgeber: W. Raith, Berlin, New York: Walter de Gruyter, (1992) ISBN 3-11-010978-6

[33] L.A. Artsimovich, R.Z. Sagdeev: *Plasma Physics for Physicists*, Atomizdat Publishers, Moskau (1979)

[34] G. Franz: *Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1994), ISBN 3-540-57360-7

[35] D. Bäuerle: *Chemical Processing with Lasers*, Springer Berlin (1986), ISBN 3-540-17147-9

[36] D. Bäuerle: *Laser processing and chemistry*, Springer-Verlag Berlin (1996), ISBN 3-540-17147-X

[37] D'Ans, Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker: *Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale*, Herausgeber: R. Blachnik, Springer-Verlag Berlin (1998), ISBN 3-540-60035-3

[38] M.W. Geis, N.N. Efremow, S.W. Pang, A.C. Anderson: *Hot-jet etching of Pb, GaAs, and Si*, J. Vac. Sci. Technol. B5 (1987), 363

[39] M.W. Geis, N.N. Efremow, G.A. Lincoln: *Hot jet etching of GaAs and Si*, J. Vac. Sci. Technol. B4 (1986), 315

[40] J.C. Alonso, C.J. Ramires, M. Garcia, A. Oritz: *High rate-low temperature deposition of silicon dioxide films by remote plasma enhanced chemical vapor deposition using silicon tetrachloride*, J. Vac. Sci. Technol. A13 (1995), 2924

[41] G. Lucovsky, P.D. Richard, D.V. Tsu, S.Y. Lin, R.J. Markunas: *Deposition of silicon dioxide and silicon nitride by remote plasma enhanced chemical vapor deposition* , J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986), 681

[42] C. Wang, M.J. Williams, G. Lucovsky: *The preparation of microcrystalline silicon* ($\mu c - Si$) *thin films by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition* , J. Vac. Sci. Technol. A9 (1991), 444

[43] T.P. Smirnova, L.V. Jakovkina, I.L. Jashkin, N.P. Sysoeva, J.I. Amosov: *Boron nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition from borazine ($B_3N_3H_6$)* , Thin Solid Films 237 (1994), 32

[44] J.F. Loiseau, P. Pignolet, B. Held: *Numerical simulation of Ar-N_2 excitation transfer in flowing afterglow*, J. Phys. D.: Appl. Phys. 25 (1992), 745

[45] BMBF Publik:*Plasmatechnik: Prozessvielfalt + Nachhaltigkeit*, Herausgeber: Bundesmenisteruim für Bildung und Forschung, (5. 2000), 11

[46] M. Moisan, Z. Zakrewski: *Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves* , J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991), 1025

[47] K.L. Seaward, J.E. Turner, K.Nauka, A.M.E. Nel: *Role of ions in electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon dioxide*, J. Vac. Sci. Technol. B13 (1995), 118

[48] M.J. Goekner, M.A. Henderson, J.A. Meyer, R.A. Breun: *Fourier-transform infrared absorption spectrometry measurements of a CF_4 discharge in an electron cyclotron resonance reactor* J. Vac. Sci. Technol. A12 (1994), 3120

[49] M.J. Gloekner, J.Goree. T.E. Sheridan: *Ion impact etch anisotropy downstream from diffusion plasma sources*, J. Vac. Sci. Technol. A9 (1991), 3178

[50] A. Kono, M. Haverlag, G.M.W. Kroessen, F.J. de Hoog: *Temporal behavior of the electron and negative ion densities in a pulsed radio-frequency CF_4 plasma*, J. Appl. Phys. 70 (1991), 2939

[51] L. Sansonnens, A.A. Howling, Ch. Hollenstein, J.-L. Dorier, U. Kroll: *The role of metastable atoms in argon-diluted silane radiofrequency plasmas*, J. Phys. D.: Appl. Phys. 27 (1994), 1406

[52] A. Rousseau, A. Granier, G. Gousset, Ph. Leprince: *Microwave discharge in H_2: influence of H-atom density on the power balance*, J. Phys. D.: Appl. Phys. 27 (1994), 1412

[53] M.E. Bannister, J.L. Cecchi: *Metastable argon beam source using a surface wave sustained plasma*, J. Vac. Sci. Technol. A12 (1994), 106

[54] R.M. McCullough, J. Geddes, J.A. Croucher, J.M. Woolsey, D.P. Higgins, M. Shlapp, H.B. Gribody: *Atomic nitrogen production in a high efficiency microwave plasma source*, J. Vac. Sci. Technol. A14 (1996), 152

[55] R.P. Vaudo, J.W. Cook Jr., J.F. Schetzina: *Atomic nitrogen production in a molecular-beam epitaxy compatible electron cyclotron resonance plasma source*, J. Vac. Sci. Technol. B12 (1994), 1232

[56] C. Boisse-Laporte, C. Chave-Normand, J. Marec: *A microwave plasma source of neutral nitrogen atoms*, Plasma Sour. Scie. Technol. 6 (1997), 70

[57] A.E. Müller: *Neutralisierung von Ionenstrahlen hoher Intensität mittels einer Mikrowellen-Plasmaquelle*, Dissertation, Universität - Gesamthochschule Wuppertal (2001)

[58] F.C. Fehsenfeld, K.M. Evenson, H.P. Broida: *Microwave discharge cavities operating at* 2450 *MHz*, The Review of Scientific Instruments 36 (1965), 294

[59] M.R. Wertheimer, M. Moisan: *Comparison of microwave and lower frequency plasmas for thin film deposition and etching*, J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985), 2643

[60] M.A. Hartney, D.W. Hess, D.S. Soane: *Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography* , J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989), 1

[61] D. R. Larson, D. L. Veasey: *Localized plasma etching for device optimization*, J. Vac. Sci. Technol. B10 (1992), 27

[62] V. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, H. Bender, K. Maex: *Effects of oxygen and fluorine on the dry etch characteristics of organic low- k dielectrics*, J. Vac. Sci. Technol. B17 (1999), 372

[63] R. Agostino, D.L. Flamm: *Plasma etching of Si and SiO_2 in SF_6/O_2 mixtures*, J. Appl. Phys. 52 (1981), 162

[64] K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu, O. Okada: *Role of sulfur atoms in microwave plasma etching of silicon*, J. Appl. Phys. 62 (1987), 1459

[65] S.L. Koontz, K. Albyn, L.J. Leger: *Atomic oxygen testing with thermal atom systems: A critical evaluation*, J. Spacecraft 28 (1991), 315

[66] A.P. Nikiforov, V.E. Skurat: *Kinetics of polyimide etching by supersonic beams consisisting of atomic and molecular oxygen mixtures*, Chem. Phys. Lett. 212 (1993), 43

[67] L.N. Rosanov: *Vakuumnaja Technika*, Wysshaja shkola, Moskau (1990), ISBN 5-06-000479-1

[68] W. Scwarzenbach, J. Derouard, N. Sadeghi: *Treatment of organic polymer surfaces by CF_4 plasmas: Etching by fluorine atoms and influence of vacuum ultraviolet radiation*, J. Appl. Phys. 90 (2001), 5491

[69] N.J. Chou, J. Parazsczak, E. Babich, Y.S. Chaug, R. Goldblatt: *Mechanism of microwave plasma etching of polyimides in O_2 and CF_4 gas mixtures*, J. Microel. Engineering 5 (1986), 375

[70] V. Vukanovic, G.A. Takacs, E.A. Matuszak, F.D. Egitto, F. Emmi, R.S. Horwath: *Plasma etching of organic materials. II. Polyimide etching and passivation downstream of an O_2-CF_4-Ar microwave plasma*, J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988), 66

[71] F.D. Egitto, F. Emmi, R.S. Horwath, V. Vukanovic: *Plasma etching of organic materials. I. Polyimide in O_2-CF_4*, J. Vac. Sci. Technol. B3 (1985), 893

[72] J.J. Hannon, J.M. Cook: *Oxidative removal of photoresist by Oxygen/Freon 116 discharge products*, J. Electrochem. Soc. 131 (1984), 1164

[73] J.P. Booth, N. Sadeghi: *Oxygen and fluorine atom kinetics in electron cyclotron resonance plasmas by time-resolved actinometry*, J. Appl. Phys. 70 (1991), 611

[74] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher: *Handbuch Vakuumtechnik*, Vieweg, Braunschweig (1997), ISBN 3-528-44884-9

[75] L. Prandtl, K. Oswatitsch, K. Wieghardt: *Führer durch die Strömungslehre*, Vieweg, Braunschweig (1993), ISBN 3-528-28209-6

[76] J. H. Spurk: *Strömunglehre: Einführung in die Theorie der Strömungen*, Springer, Berlin (1996), ISBN 3-540-61308-0

[77] L.D. Landau, E.M. Lifschitz: *Teoreticheskaja Fizika VI: Gydrodinamika*, Fizmatlit, Moskau (2001), ISBN 5-9221-0121-8

[78] S.K. Park, D.J. Economou: *A mathematical model for a plasma-assisted downstream etching reactor*, J. Appl. Phys. 66 (1989), 3256

[79] A. Granier, D. Chéreau, K. Henda, R. Safari, P. Leprince: *Validity of actinometry to monitor oxygen atom concentration in microwave discharges created by surface wave in* O_2-N_2 *mixtures*, J. Appl. Phys. 75 (1994), 104

[80] H.P. Latscha, H.A. Klein: *Anorganische Chemie*, Springer Berlin (1996), ISBN 3-540-60485-5

[81] D.C. Gray, I. Tepermeister, H.H. Sawin: *Phenomenological modeling of ion-enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma etching*, J. Vac. Sci. Technol. B11 (1993), 1243

[82] C.W. Juergensen, A. Rammelsberg: *Oxygen reactive ion etching mechanisms of organic and organosilicon polymers*, J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989), 3317

[83] T.C. Wei, J. Phillips: *Transport model of charged particle behaviour in the afterglow region of a microwave generated oxygen plasma*, J. Appl. Phys. 74 (1993), 825

[84] M. Elyaakoubi, P. Ranson: *Time resolved study of a reactive low pressure plasma: Determination of basic data on electron-fluorine collisions*, J. Appl. Phys. 78 (1995), 4733

[85] T. Gougousi, M.F. Golde, R. Johnsen: *Electron-ion recombination rate coefficient measurements in a flowing afterglow plasma*, Chem. Phys. Lett. 265 (1997), 399

[86] J. Pelletier, Y. Arnal, O. Joubert: *Etching mechanisms of polymers in oxygen microwave multipolar plasmas*, Appl. Phys. Lett. 53 (1988), 1914

[87] Z. Yu, G. Collins, S. Hattori, D. Sugimoto, M. Saita: *Wide area near afterglow oxygen radical source used as a polymer resist asher*, Appl. Phys. Lett. 59 (1991), 1194

[88] F. Normand, A. Granier, P. Leprince, J. Marec, M.K. Shi, F. Clouet: *Polymer treatment in the flowing afterglow of an oxygen microwave discharge: Active species profile concentrations and kinetics of the funktionalization*, Plasma Chem. Plasma Proc. 15 (1995), 173

[89] N. Peyraud-Cuenca: *The role of low threshold metastable excitations in the kinetics of a molecular oxygen plasma generated by a particle beam*, J. Phys. B 23 (1990), 3709

[90] K.R. Ryan, I.C. Plumb: *Model for the etching of silicon in SF_6/O_2 plasmas*, Plasma Chem. Plasma Proc. 10 (1990), 207

[91] J.M. Cook, B.W. Benson: *Application of EPR spectroscopy to oxidative removal of organic materials*, J. Electrochem. Soc. 130 (1983), 2459

[92] E.J.H. Collart, J.A.G. Baggermann, R. J. Visser: *On the role of atomic oxygen in the etching of organic polymers in a radio-frequency oxygen discharge*, J. Appl. Phys. 78 (1995), 47

[93] F. Cataldo: *Ozone interaction with conjugated polymers-I. Polyacetylene*, Polymer Degradation and Stability 60 (1998), 223

[94] W.L. Gardner, A.P. Baddorf, W.M. Holber: *Temperature and concentration effects on ozone ashing of photoresist*, J. Vac. Sci. Technol. A15 (1997), 1409

[95] J. E. Spencer, R. A. Borel: *High rate photoresist stripping in an oxygen afterglow*, J. Electrochem. Soc. 9 (1986), 1922

[96] J.P. Luongo:*Infrared study of oxygenated groups formed in polyethylene during oxidation*, J. Polym. Sci. 42 (1965), 139

[97] R.H. Hansen, J.V. Pascale, T. De Benedictis, P.M. Rentzepis: *Effect of atomic oxygen on polymers*, J. Polym. Sci. A3 (1965), 2205

[98] N.R. Lerner, T. Wydeven: *Polymer etching in the oxygen afterglow: Increased etch rates with increased reactor loading*, J. Electrochem. Soc. 136 (1989), 1426

[99] O. Joubert, J. Pelletier, C. Fiori, T.A. Nguyen Tan: *Surface mechanisms in O_2 and SF_6 microwave etching of polymers*, J. Appl. Phys. 67 (1990), 4291

[100] S.R. Cain, F.D. Egitto, F. Emmi: *Relation of polymer structure to plasma etching behavior: Role of atomic fluorine*, J. Vac. Sci. Technolog. A5 (1987), 1578

[101] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Dircharges and Material Processing.* John Wiley & Sons, New-York, 1994

[102] M.A. Lieberman, S. Ashida: *Spatially Averaged (Global) Model of Time Modulated High Density Chlorine Plasmas*, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997), 854

[103] E.J. Jumper, C.J. Ultee, E.A. Dorko: *A model for fluorine atom recombination on a nickel surface*, J. Phys. Chem. 84 (1980), 41

[104] I.B. Goldberg: *Measurements of fluorine-atom recombination an a nickel surface by electron paramagnetic resonance*, J. Phys. Chem. 84 (1980), 3199

[105] V.L. Marković, Z.L. Petrović, M.M. Pejović: *Surface recombination of atoms in a nitrogen afterglow*, J. Phys. Chem. 100 (1994), 8514

[106] A. Gelb, S. K. Kim: *Theory of atomic recombination on surfaces*, J. Chem. Phys. 55 (1971), 4935

[107] A. Georg: *Untersuchung pulsformig modulierter Mokrowellenplasmen in Sauerstoff durch zeitaufgelöste zweiphotonen-laserinduzierte Fluoreszenz*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Wuppertal (2001)

[108] I. G. Kouznetsov, A. LJ. Lichtenberg, M. A. Lieberman:*Modelling electronegative discharges at low pressure*, Plasma Sources Sci. Technolog. 5(1996), 662

[109] B.M. Smirnow: *Physics of slightly ionized gases. Exercises and solutions*, Nauca, Moskau (1985)

[110] M. Henzler, W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner Stuttgart (1994), ISBN 3-519-13047-5

[111] J.W. Linnet, D.G.H. Marsden: *The recombination of oxygen atoms at a glass surface*, Proceedings of the Royal Society 234 A (1956), 489

[112] J.W. Linnet, D.G.H. Marsden: *The recombination of oxygen atoms at salt and oxide surfaces*, Proceedings of the Royal Society 234 A (1956), 504

[113] W.V. Smith: *The surface recombination of H atoms and OH radicals*, J. Chem. Phys. 11 (1943), 110

[114] W.J. Moore: *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin (1983), ISBN 3-11-008554-2

[115] J. C. Greaves, J. W. Linnet: *Recombination of atoms at surfaces, Part 5.-Oxygen atoms at oxide surfaces*, Transactions of the Faraday Society 55 (1959), 1346

[116] L. Reimer, G. Pfefferkorn: *Raster-Elektronenmikroskopie*, Springer Verlag, Berlin (1977)

[117] *Scanning Electron Microscopy.* Proceedings of an International Symposium held at the Department of Botany, University of Reading. Herausgeber V. H. Heywood (1971)

[118] A. Boyde, P. Echlin, IITRI/SEM (1973), 759

[119] H. Moor: *Die Gefrier-fixation lebender Zellen und ihre Anwendung in der Elektronenmikroskopie*, Z. Zellforschung 62 (1964), 546

[120] A. Boyde, C. Vesely: *Preparation of animal tissues for surface scanning electron microscopy*, J. Microsc. 90 (1969), 221

[121] T. Fujita, J. Tokunaga, H. Inoe, Atlas of Scanning Electron Microscopy in Medicine, Elsevier Publ. Comp. 1971

[122] M. J. Dykstra: *Biological Electron Microscopy.* Herausger: Plenum Press, New York and London (1992), ISBN: 0-306-44277-9

[123] V.C. Barber, A. Boyde :*Scanning electron-microscopic studies of cilia*, Z. Zellforschung 84 (1968), 269

[124] P. Echlin: *The application of scanning electron microscopy to biological research.* Proc. r. Soc. London (1970)

[125] T. F. Anderson: *Techniques for the preservation of three-dimensional structure in preparing specimens for the electron mocroscope*, Trans. N. Y. Acad. Sci. Ser 11, 13 (1951), 130

[126] G.A. Horrigde, S.L. Tamm: *Critical point drying for scanning electron microscopic study of ciliary motion*, Science, N. Y. 163 (1969), 817

[127] A. A. Barlett, H. P. Burstyn, II TRI/SEM (1975), 305

[128] J. Müller: *Kryo-Rasterkraftmikroskopie an biologischen Systemen*, Dissertation, Universität Hamburg (2000)

[129] W. Umrath :*A simple device for obtaining complementary fracture planes at liquid helium temperature in the freeze-etching technique*, J. Microsc.101 (1974), 103

[130] W.B. Watters, R.C. Buck, J. Microsc. 94 (1971), 417

[131] H. Junginger, W. Heering, Acta Pharm. Technol. 29 (1983), 85

[132] J. Murphy, G. Roomans: *Preparation of biological specimens for scanning electron microscopy*, Herausgeben von Scanning Electron Microscopy, Inc. USA (1984)

[133] O. Mager: *Aufbau eines optischen Nahfeld-Mikroskops zur Untersuchung organischer Schichten*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1995).

[134] E. Betzig, P.L. Finn, J.S. Weiner: *Combined shear force and near-field scanning optical microscopy*, Appl. Phys. Lett. 60 (1992), 2484

[135] R. Toledo - Crow, P.S. Yang, Y. Chen, M. Vaez-Iravani: *Near-field differential scanning optical microscope with atomic force regulation*, Appl. Phys. Lett. 60 (1992), 2957

[136] K. Karrai, R.D. Grober: *Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes*, Appl. Phys. Lett. 66 (1995), 1842

[137] J.- K. Leong, C.C. Williams: *Shear force microscopy with capacitance detection for near-field scanning optical microscopy*, Appl. Phys. Lett. 66 (1995),1432

[138] R.S. Decca, H.D. Drew, K.L. Empson: *Mechanical oscillator tip-to-sample separation control for near-field optical microscopy*, Rev. Sci. Instruments 68 (1997), 1291

[139] M.J. Gregor, P.G. Blome, J. Schöfer, R. G. Ulbrich: *Probe-surface interaction in near-field optical microscopy: The nonlinear bending force mechanism*, Appl. Phys. Lett. 68 (1996), 307

[140] R. Linnemann: *Integrierte Sensoren für die Raster-Kraft-Mikroskopie. Entwurf, Charakterisierung und Anwendungen*, Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel (1995)

[141] I.W. Rangelow, T. Gotszalk, P. Hudek, F. Shi, P.B. Grabiec, P. Dumania: *Fabrication of piezoresistive sensed AFM cantilever probe with integrated tip*, SPIE Vol. 2879, Micromachining & Microfabrication Conference, Austin, Texas, USA, (1996), 56

[142] T. Gotszalk, P. Grabiec, I.W. Rangelow: *Piezoresistive sensors for scanning probe microscopy*, Ultramicroscopy 82 (2000), 39

[143] O. Rabinovych, R. Pedrak, I.W. Rangelow, H. Ruehling and M. Maniak: *NANOJET as a chemical scalpel for accessing the internal 3D-structure of biological cells*, Microelectronic Engineering 73-74 (2004), 843

[144] H. Damke, T. Baba, D.E. Warnock, S.L. Schmid: *Induction of mutant dynamin specifically blocks endocytic coated vesicle formation*, J. Cell Biol. 127 (1994), 915

[145] J. Heuser: *The production of 'cell cortices' for light and electron microscopy*, Traffic 1 (2000), 545

[146] D. Mahaffey, M. Moore, F. Brodsky, R. Anderson: *Coat proteins isolated from clathrin coated vesicles can assemble into coated pits*, J. Cell Biol. 108 (1989), 1615

[147] H.J. Ensikat, W. Barthlott: *Liquid substitution: a versatile procedure for SEM specimen preparation of biological materials without drying or coating*, J. Microsc. 172 (1993), 195

[148] J. Samaj, H.J. Ensikat, F. Baluska, J.P. Knox, W. Barthlott, D. Volkmann: *Immunogold localization of plant surface arabinogalactan-proteins using glycerol liquid substitution and scanning electron microscopy*, J. Microsc. 193 (1999), 150.

[149] S. Weiner, H.D. Wagner: *The material bone: Structure mechanical function relations*, Annual Review of Materials Science 28 (1998), 271

[150] T. Gutsmann, G.E. Fantner, M. Venturoni, A. Ekani-Nkodo, J.B. Thompson, J.H. Kindt, D.E. Morse, D.K. Fygenson, P.K. Hansma: *Evidence that Collagen Fibrils in Tendons are inhomogeneously structured in a tubelike manner*, Biophysical Journal 84 (2003), 2593

[151] W. Tong, M.J. Glimcher, J.L. Katz, L. Kuhn, S.J. Eppell: *Size and shape of mineralites in young bovine bone measured by atomic force microscopy*, Calcified Tissue International 72 (2003), 592

[152] T. Hassenkam et al.: *High-resolution AFM imaging of intact and fractured trabecular bone*, Bone 35 (2004), 4

[153] M.F. Young: *Bone matrix proteins: More than markers*, Calcified Tissue International 72 (2003), 2

[154] S. Weiner, W. Traub, H.D. Wagner: *Lamellar Bone: Structure-Function Relations*. Journal of structural biology 126, (1999), 241

[155] Georg E Fantner, Olexandr Rabinovych, Georg Schitter, Philipp Thurner, Marquesa M. Finch, James C. Weaver, Laura Golde, Daniel E. Morse, Everett A Lipman, Ivo W. Rangelow, Paul K Hansma: *Hierarchical interconnections in the nanocomposite material Bone: Fibrilar Cross-Links resist fracture on several length scales*, Composites Sci. and Technol. (accepted for publication)

[156] J. Voigt, F. Shi, P. Hudek, K. Edinger, I.W. Rangelow: *Progress on nanostructuring with Nanojet*, J. Vac. Sci. Technol. B18 (2000), 3525

[157] J. Voigt, K. Edinger, P. Güthner, F. Shi, I.W. Rangelow: *Nanofabrication with scanning nanonozzle - Nanojet*, J. Microel. Engineering (2000),

[158] E. Sossna: *Herstellung von spannungsoptimierten Silizium-Membranen durch den elektrochemischen Ätzstopp an pn-Übergängen*, Dissertation, Universität Kassel (2002)

[159] F. Shi: *Naßchemische Ätzprozesse zur Mikrostrukturierung des Siliziums für die Mikromechanik*, Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel (1994)

[160] B. Volland, F. Shi, I. Rangelow, P. Hudek, I. Kostic, E. Cekan, H. Vonach, H. Loeschner, C. Horner, G. Stengl, H. Buschbeck, A. Bleeker, J. Benschop: *Fabrication of open stencil masks with asymmetric void ratio for the ion projection lithography space charge experiment*, J. Vac. Sci. Technol. B18 (2000), 3202

[161] M. Larsson, M. Ekberg, F. Nikolajeff, S. Hard: *Successive development optimization of resist kinoforms manufactured with direct-writing, electron-beam lithography*, Appl. Opt. 33 (1994), 1176

[162] D.C. Rapaport: *The art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1995)

[163] S.M. Ermakow: *Die Monte-Carlo-Methode und verwandte Fragen*, R. Oldenbourg Verlag GmbH, München (1975), ISBN 3-486-20081-X

[164] www.csa.ru (04.2004)

[165] G.A. Bird: *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, Clarendon Press, Oxford (1988)

[166] M. Kalos, P. Whitlock: *Monte Carlo Methods*, Herausgeber: John Wiley & Sons, New York (1986), ISBN 0-471-89839-2

[167] J.M. Hammrsley, D.C. Handscomb: *Monte Carlo Methods*, Herausgeber: Methuen & CO LTD, London (1975), ISBN 0-416-52340-4

[168] A. Garcia and F. Baras: *Direct Simulation Monte Carlo: Novel Applications and New Extensions*, Proceedings of the Third Workshop on Modelling of Chemical Reaction Systems, Heidelberg (1997)

[169] G.A. Bird: *Microscopic Simulation of Complex Hydrodinamic Phenomena*, NATO ASI Series, Vol. 292. Plenum Press, New York (1992)

[170] H. Vogel: *Gerthsen: Physik*, Springer Berlin (1997), ISBN-3-540-62988-2

[171] F.C. Hurlbut: *Studies of molecular scattering at the solid surface*, J. Appl. Phys 28 (1957), 844

[172] W. Steckelmacher, R. Strong, M. W. Lucas: *A simple atomic or molecular beam as target for ion-atom collision studies*, J. Physics D 11 (1978), 1553

[173] D.E. Knuth: *The art of computer programming: Seminumerical algorithms*, Addison-Wesley Massachusetts (1981), ISBN 0-201-03822-6

[174] A. Grube: *Moderne Erzeugung von Zufallszahlen*, stmv Darmstadt (1975), ISBN 3-87820-020 X

[175] V.K. Singh, E.S.G. Shaqfeh, J.P. McVittie: *Study of silicon etching in CF_4/O_2 plasmas to establish surface re-emission as the dominant transport mechanism*, J. Vac. Sci. Technol. B12 (1994), 2952

[176] P. Clausing: *Über die Strömung sehr verdünnter Gase durch Röhren von beliebiger Länge*, Annalen der Physik, 5. Folge, Band 12 (1932), 961

[177] D.M. Murphy: *Wall collisions, angular flux, and pumping requirements in molecular flow through tubes and microchannel arrays*, J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989), 3075

[178] O. Boulon, R. Mathes, J.-P. Thibault: *Direct simulation Monte Carlo method for molecular and transitional flow regimes in vacuum components with static and moving surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A17 (1999), 2080

[179] J. Falbe, M. Regitz: *Römpp Chemie Lexikon*, Georg Thieme Stuttgart (1992), ISBN 3-13-735009-3

Liste der Veröffentlichungen

Veröffentlichungen

O. Rabinovych, R. Pedrak, I.W. Rangelow, H. Ruehling and M. Maniak: *NANOJET as a chemical scalpel for accessing the internal 3D-structure of biological cells*, Microelectronic Engineering 73-74 (2004), 843

Georg E Fantner, Olexandr Rabinovych, Georg Schitter, Philipp Thurner, Marquesa M. Finch, James C. Weaver, Laura Golde, Daniel E. Morse, Everett A Lipman, Ivo W. Rangelow, Paul K Hansma: *Hierarchical interconnections in the nano-composite material Bone: Fibrilar Cross-Links resist fracture on several length scales*, Composites Sci. and Technol. (accepted for publication)

D. Filenko, Z. Kazantseva, K. Ivanova, O. Rabinovych, A. Kukla, Yu. Shirshov, V. I. Kalchenko, and I. W. Rangelow: *Calixarene-coated nanoparticle gold films for chemical recognition system*, Proc. of IEEE Sensors 2004, 669

O. Rabinovych, A. Uvarov, D. Filenko and I.W. Rangelow: *Radicals Transport Modelling in NANOJET*, Applied Physics A (submitted)

D. Filenko, T. Gotszalk, Z. Kazantseva, O. Rabinovych, I. Koshets, Yu. Shirshov, V. Kalchenko, and I. W. Rangelow: *Chemical gas sensors based on calixarene-coated discontinuous gold films*, Sensors and Actuators B (submitted)

Konferenzteilnahmen

O. Rabinovych, I.W. Rangelow : *NANOJET als chemisches Nanoskalpell*, Vollversammlung des ´Kompetenzzentrums Nanoanalytik´ 2003, München, Deutschland, Mündliche Präsentation

O. Rabinovych, R. Pedrak, I.W. Rangelow, H. Ruehling, M. Maniak: *NANOJET as a tool for 3-D preparation of the internal structure of the biological cells*,
MNE 2003, Cambridge, England, Mündliche Präsentation

Denis Filenko, Zoya Kazantseva, Olexandr Rabinovych, Katerina Ivanova, Yuri Shirshov, Vitaly Kalchenko and Ivo Rangelow: *Calixarene-coated nanoparticle gold films for chemical recognition system*,
IEEE Sensors 2004, Vienna, Austria , Poster-Präsentation

D. Filenko, O. Rabinovych, Yu. Shirshov, V. I. Kalchenko, I. W. Rangelow: *Nanomotion in functionalized nanoparticle gold films under exposure to volatile analytes*,
MNE 2004, Rotterdam, The Netherlands, Poster-Präsentation

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Kassing für die interessante Themenstellung und die gute wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch für Herrn. Prof. Dr. K. Röll für die Übernahme des Korreferates.

Besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. Ivo. W. Rangelow für seine engagierte Betreuung der Arbeit aussprechen. Ich danke ihn für die langen Gespräche, seine Hilfe und Unterstützung während ganzer Arbeit.

Herrn Dipl.-Phys. A. Uvarov danke ich für die hilfreiche Ratschläge und Anregungen bei der Erstellung der Simulation.

Ich bedanke mich auch bei Herren Dr. J. Voigt, Dr. B. Volland, Dr. T. Ivanov und Dipl.-Ing. D. Filenko für ihre Ratschläge und Unterstützung.

Stellvertretend für die Belegschaft möchte ich Herrn I. Schulz von der mechanischen Werkstatt und Herrn M. Meyer von der glastechnischen Werkstatt für ihre fachkundigen und kreativen Beiträge bei der Anfertigung vieler Bauteile des experimentellen Aufbaus danken.

Bei technischen Angestellten des IMA, Herrn A. Malkomes, Herrn M. Plätzer, Herrn D. Albert, Frau I. Kommalein möchte ich mich für kompetente und technische Unterstützung bedanken.

Mein Dank gilt ebenso für alle Mitarbeiter des Instituts für das freundschaftliche Arbeitsklima und Hilfsbereitschaft.

Vor allem aber bedanke ich mich bei meiner Familie und meiner Freundin, die mir während der Durchführung der Arbeit beigestanden haben.

Lebenslauf

Vorname, Name	Olexandr Rabinovych
Geburtstag, Geburtsort	12. Juni 1977, Erewan, Armenien
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	Ukrainisch
1983-1988	Besuch der Grundschule in Erewan, Armenien
1988-1991	Besuch der Mittelschule in Saporozhje, Ukraine
1991-1994	Besuch des Physik- und Mathematiklyzeum in Saporozhje, Ukraine
Juni 1994	Abschluss: Abitur
WS 1994/1995	Beginn des Studiums der Physik an der ´Staatlichen Universität Saporozhje´ in Saporozhje , Ukraine
June 1999	Diplomarbeit: Note 1. Diplomarbeit Thema: Übertragung des atomaren Wasserstoffs über die dünnen Schichten des Festkörpers
Juli 1999	Verleihung des Diploms
Juli 1999	Übersiedelung nach Deutschland
September1999-März 2000	Deutschsprachkurs im Institut für Sprachen in Rostock
Seit April 2000	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Physik der Universität Gesamthochschule Kassel in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Kassing

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwandt worden.